Ueber eine Substitutionsreaktion in geordneten Monoschichten

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

vorgelegt von

ERNST SCHÜTZ
von Sumiswald (Kt. Bern)

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 26. November 1942.

Der Dekan:
A. Alder.

Ernst Lang, Zürich 2 - 1943

Ueber eine Substitutionsreaktion in geordneten Monoschichten

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

vorgelegt von

ERNST SCHÜTZ
von Sumiswald (Kt. Bern)

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag von Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 26. November 1942.

Der Dekan:
A. Alder.

Ernst Lang, Zürich 2 - 1943

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Bern ausgeführt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *R. Signer*. Ich möchte meinem verehrten Lehrer für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, für die Anregungen aus Diskussionen und nicht zuletzt auch für die anspornenden Ratschläge an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

INHALTSÜBERSICHT.

	Seite
I. Einleitung	7
Problemstellung	9
II. Theoretischer Teil	11
1. Historisches und Erklärungen der wichtigsten Begriffe und Erscheinungen	11
Einige Begriffe	13
2. Bildung monomolekularer Schichten	14
A. Die Theorien des Spreitens	14
B. Thermodynamik des Spreitens	15
3. Flächenbeanspruchung der Moleküle in Filmen	19
4. Molekülanordnung in Filmen	22
A. Ueber die Dichtigkeit der Filme	23
B. Einfachlagen, Mehrfachlagen	25
5. Physikalische Eigenschaften	28
A. Phasenübergänge und Phasenumwandlungen	28
B. Die Spreitwärme	32
C. Die Adhäsionsarbeit zwischen einer Monoschicht und einer Linse	33
D. Elektrische Eigenschaften der mono- und multimolekularen Filme	33
E. Viskosität der monomolekularen Filme	38
6. Chemische Reaktionen in Monoschichten	41
A. Seifenbildung	41
B. Intermolekulare Beeinflussung bei gemischten Monoschichten	42
C. Unstabilität der Filme, denen ungesättigte Säuren beigemischt sind	42
D. Reaktionen, die Besonderheiten aufweisen infolge der Orientierung der Moleküle in den Monoschichten	43
a) Verseifung langkettiger Ester	43
b) Autoxydation in trocknenden Oelen	44
c) Laktonbildung in monomolekularen Schichten	45
7. Vergleich der Struktur der kondensierten Fettsäurefilme mit der von Kristallen	47
III. Experimenteller Teil	49
1. Versuche über das Eindringen von Brom zwischen Paraffinketten	49
2. Methodisches zur Herstellung der Monoschichten	49
3. Weiterverarbeitung der auf die Glaszylinder übertragenen Schichten	53
4. Apparat zum Sammeln der Filme	55
Arbeitsvorschriften	58
Bestimmung des Schmelzpunktes	63
Abschätzung der Menge an der Spitze	63
Quantitative Bestimmung	65
5. Reinigung der Lösungsmittel und der Apparatur	66
6. Die Reaktion mit Halogen	67
7. Diskussion	69
8. Die Konstitutionsaufklärung	71
Zusammenfassung	76
Literaturnachweis	77

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546502_0059

I. EINLEITUNG.

Beim Durchgehen der Literatur über das Gebiet der monomolekularen und multimolekularen Schichten fallen die sich in letzter Zeit mehrenden Publikationen auf, die auf die Bedeutung des Studiums der monomolekularen Schichten für die Biologie hinweisen. Diese Einsicht geht Hand in Hand mit einem Wechsel in der Anschauung über das lebende Individuum.

Rideal (1) berichtet darüber folgendes: »Um die Jahrhundertwende glaubte man, die biologische Wesenheit sei die ganze lebende Einheit. Dann kamen die Erkenntnisse der biologischen und organischen Chemie. Das Studium der lebenden Gesamtheit wurde fallen gelassen; an dessen Stelle treten die Untersuchungen spezieller Prozesse, wie der Oxydation und Reduktion, oder der katalytischen Reaktionen. Dadurch wird aber das Problem des Zusammenwirkens der verschiedenen Einzelteile oder der Gesamttätigkeit einer Sammlung von Zellen nicht gelöst.

Wir müssen schießen, daß der Mechanismus des Aufbaues abhängig ist von einer schon vorher existierenden Ordnung des größeren Teiles des die Zellen aufbauenden Materials. Es ergeben sich hieraus eine Reihe neuer Probleme: welche Arten der Organisation werden im lebenden Material gefunden? wie weit können durch Aenderung oder Ausdehnung solcher Ordnungen die chemischen Reaktionen beeinflußt werden? wie weit wird das chemische Gleichgewicht oder der physikalische Zustand durch solche Organisationen modifiziert? welche neue Eigenschaften oder Reaktionen sind durch die Ordnung direkt bewirkt worden?«

Auf alle diese Fragen können noch keine erschöpfende Antworten gegeben werden, schon deshalb nicht, weil die Forschungen noch in den Anfängen stecken. Es soll versucht werden, einen Einblick in das schon Erreichte zu geben.

An einer Tagung der American Association for the Advancement of Science im Jahre 1937 wurde von verschiedenen Forschern, auf die

Biologie Bezug nehmend, über neuere Arbeiten referiert. So sprach *Sobotka* (2) über die Wechselwirkung zwischen aufgebauten Filmen und Lösungen von physiologisch wirksamen Substanzen. Er führte aus, daß die durch Langmuir und Blodgett vorgenommene Herstellung geordneter Schichten auf festen Unterlagen der Forschung neue Wege öffne, und daß durch ihre Arbeiten die organische und biologische Chemie besonders gefördert wurden. Reaktionen von aufgebauten Filmen, eingetaucht in Flüssigkeiten und Lösungen, lassen das Studium der Wechselwirkung in gewünschten Systemen zu. Unter diesen Systemen seien etwa genannt Sterol/Saponine, Gallensäuren/Lipoide, Eiweiß/eiweißabbauende Enzyme und Antigene/Antikörper. Die erstgenannten Stoffe bilden die Filmkomponente.

Clowes (3) berichtete, daß viele Arbeiten über Filme von Fettsäuren, Proteinen und Sterolen im Hinblick auf Probleme der Funktion von äußeren Zellmembranen unternommen wurden. Die Zellmembranen üben die Kontrolle über den Durchgang der Nährstoffe und Abbauprodukte aus.

Eine weitere Anwendung dieser Prinzipien liegt im Studium von Wirkungen, hervorgerufen im Innern der Zellen. Einige Nitro- und Halogenphenole üben in außerordentlich großer Verdünnung Einflüsse auf die Respiration und Zellteilung aus, so daß man vermutet, daß diese Stoffe viel eher an einer oder mehreren intrazellularen G r e n z flächen reagieren, als in irgend einer homogenen Phase.

Ein einfaches Beispiel möge die Bedeutung der Phänomene monomolekularer Schichten für die Biologie illustrieren: Eine Monoschicht von Stearinsäure auf einer wässerigen Lösung von $BaCl_2$ bei $P_H = 8$ bildet einen starren Film. Gibt man zu der Lösung Na-Ionen, so geht der Film in den flüssigen Zustand über. Vergrößert man erneut die Konzentration der Ba-Ionen, so wird der Film wieder starr. Der Uebergang fest/flüssig hängt weniger von der absoluten Konzenration der Ba- und Na-Ionen ab, als vielmehr vom Verhältnis beider Konzentrationen zueinander. Das erinnert an ähnliche Erscheinungen in der Natur; z. B. treten Schädigungen maritimer Pflanzen auf, wenn eine Ionenart A stark vermehrt wird, nicht aber, wenn das Verhältnis der ionalen Konzentrationen konstant bleibt, auch wenn die vorher schädigende Konzentration von A erreicht oder sogar überschritten wird.

Es ist ferner bekannt, daß in lebenden Organismen Substanzen mit einer Leichtigkeit und Einheitlichkeit synthetisiert werden, wie es in

vitro nie möglich ist. Betrachtet man eine Zelle näher, so fällt auf, daß der größere Teil der Zellsubstanz als oberflächenreiche Kolloide, Membrane und Fasern ausgebildet ist. Die Grenzflächen, besonders diejenigen, die durch das Zusammentreffen von 2 nicht mischbaren Komponenten gebildet werden, stellen Phasen besonderer Art dar. Die Moleküle an der Grenzfläche sind nicht gleichmäßig von gleichen Molekülen umgeben, sondern sind in einem asymmetrischen Kraftfeld, und dieses äußert sich in charakteristischen Wirkungen, namentlich als Oberflächenspannung, Orientierung der Grenzflächenmolekühle, und wohl auch Aktivierung. Die Annahme liegt nahe, daß in den lebenden Zellen die Synthese der Stoffe die zum Gesamtaufbau des ganzen Organismus gebraucht werden, so erfolgt, daß Moleküle an den kolloid zerteilten Zellsubstanzen adsorbiert werden. Dadurch erfolgt eine Orientierung der betreffenden Moleküle derart, daß ein Agens an der gewünschten Stelle angreifen und die Einheitlichkeit der Synthese gewährleisten kann. Die adsorbierenden Kolloidstoffe mögen sogar speziell gebaut sein und spezifisch wirken: dies eine Erklärung für biologische Katalysatoren, der sog. Fermente.

Problemstellung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit besteht darin, durch Experimente am einfachen Modell die oben geschilderte Hypothese zu prüfen.

Wir stellten uns die Aufgabe, monomolekulare Schichten aus einer geeigneten Verbindung herzustellen, und an diesen Schichten eine chemische Reaktion vorzunehmen. Wir gingen von der Idee aus, daß infolge der Ordnung der Moleküle eine chemische Veränderung an einer gewünschten Stelle erzwungen werden könnte, daß also ein grundsätzlich anderer Reaktionsverlauf eintrete als in gewöhnlicher, regelloser Anordnung.

Für diese Arbeit haben wir einen Fettalkohol als Versuchssubstanz gewählt. Im monomolekularen Filmzustand bildet dieser Alkohol eine Schicht, die unter gewissen Bedingungen* folgendermaßen angeordnet ist: die Moleküle stehen parallel, wie Stäbchen, dicht nebeneinander. Die eine Grenzfläche besteht aus lauter endständigen CH_3-Gruppen, die

* Die Bedingungen und Bildungsweise der Filme werden in den folgenden Abschnitten behandelt werden.

andere aus CH_2-OH-Gruppen, die nach einer festen oder flüssigen Grenzfläche gerichtet sind. Die CH_3-Gruppen bilden diejenige Grenzfläche, die von der Gasphase her erreicht werden kann. Von hier aus gedachten wir auch eine Veränderung der CH_3-Gruppen so vorzunehmen, daß der Wasserstoff gegen Halogen ausgetauscht würde.

In regelloser Anordnung ist die Substitution an der Kohlenwasserstoffkette nicht speziell an die CH_3-Gruppe gebunden, sondern kann irgendwo an den übrigen Wasserstoffen ansetzen. Es ist sogar möglich, daß, besonders wenn Carbonylgruppen oder andere auflockernde Stellen im Molekül anwesend sind, die Substitution besonders an den aufgelockerten Gruppen erfolgen wird. Durch die Orientierung der Moleküle in der Monoschicht aber können wir die übrigen Wasserstoffe der Molekülkette abdecken. Nur die CH_3-Gruppen bleiben frei und für die Substitution durch Halogen angreifbar.

Gelingt es uns zu zeigen, daß in der Monoschicht die Substitution einzig an der zugänglichen CH_3-Gruppe erfolgt, so beweisen wir auch, daß das Moment der Ordnung Reaktionen gewährleistet, die sonst nicht möglich sind.

Im Verlaufe der Untersuchung traten, wie zu erwarten war, an verschiedenen Stellen bedeutende experimentelle Schwierigkeiten auf. Es gelang in zufriedenstellender Weise, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, so daß der Weg zu den entscheidenden Experimenten freigelegt scheint. Die vorliegende Untersuchung bildet eine V o r a r b e i t für die eingangs erwähnte Problemstellung.

II. THEORETISCHER TEIL.

1. Historisches und Erklärungen der wichtigsten Begriffe und Erscheinungen.

Als einer der bekanntesten Wissenschafter, der sich mit dem Studium der Struktur der Grenzflächen befaßte, ist der Amerikaner *Langmuir* zu nennen. Für seine eingehenden Arbeiten auf diesem Gebiet erhielt er im Jahre 1932 den Nobelpreis.

Schon vor ihm haben sich verschiedene Forscher gegen das Ende des letzten Jahrhunderts mit dem Studium der Grenzflächen befaßt, insbesondere mit den Oberflächen von Wasser und wässerigen Lösungen. Es lag wohl in der Entwicklung der physikalischen und chemischen Forschung begründet, daß man sich seit etwa 1880 eingehender mit den Eigenschaften von Grenzflächen befaßte. Auch Zeitgenossen Langmuirs haben in den gleichen Jahren Arbeiten über dieses Gebiet veröffentlicht, so z. B. *Harkins* (4), dessen Ergebnisse hier in gedrängter Form wiedergegeben werden mögen: «Die Moleküle in den Oberflächen von Flüssigkeiten scheinen orientiert zu sein, wobei der wenigst aktive Teil sich nach der Gasphase hinstreckt. Wenn man annimmt, daß die Struktur der Oberfläche einer Flüssigkeit zuerst dieselbe wie im Innern ist, so bildet sich die w i r k l i c h e Oberfläche eben so, daß der am wenigst aktive Teil der Moleküle nach der Gasphase weist, und bei jeder Oberfläche oder Grenzfläche geschieht die Umwandlung derart, daß der Uebergang zu der benachbarten Phase weniger abrupt ist. Wenn die Moleküle monoatomar und symmetrisch sind, so besteht die Orientierung darin, daß das elektromagnetische Feld des Atoms verschoben wird. Diese molekulare Orientierung bewirkt das, was allgemein als elektrische Doppelschicht bezeichnet wird, sowohl an Oberflächen von Flüssigkeiten als auch von festen Körpern auftretend. Filme, die in positiver Weise adsorbiert werden, entweder an Oberflächen flüssig/dampfförmig oder an Grenzflächen flüssig/flüssig, sind sehr oft gesättigt«.

Wir bemerken, daß *Harkins* das Wort »scheinen« braucht. *Langmuirs* Verdienst ist es, den expermientellen Nachweis für die Monoschichten eindeutig erbracht zu haben, die bisher qualitativ nur unsicher nachgewiesen waren, oder durch theoretische Ueberlegungen als existierend gefordert wurden.

Lehrreich für die späteren Erkenntnisse waren die Versuche von *Agnes Pockels* (5); die durch sie angewandten Methoden und Geräte waren für die späteren Untersuchungen wegleitend. Die Geräte bestanden in einem Metalltrog und einem flachen Metall-Lineal. Die Wasseroberfläche im Troge konnte auf der einen Seite des Lineals durch Verschieben desselben geändert werden. Die Oberflächenspannung wurde mit der sog. Abreißmethode gemessen, indem das Gewicht bestimmt wurde, das erforderlich ist, um eine kleine Scheibe von der Wasseroberfläche zu trennen. Es wurde gefunden, daß man zwei »Zustände« einer Wasseroberfläche unterscheiden kann.

a) Normalzustand: die Oberflächenspannung ändert sich kaum mit der Oberflächenverkleinerung.

b) Anormaler Zustand: bei kleiner Oberflächenvariation ändert sich die Oberflächenspannung und bleibt von einem bestimmten Schwellenwert an konstant.

Die Verfasserin kommt durch Versuche zum Schluß, daß die Wasseroberfläche ein größeres Lösungsvermögen besitzt als das Innere der Flüssigkeit.

Um die Jahrhundertwende hat *Rayleigh* (6) und 1911 *Hardy* (7) die Theorien über Oberflächen weiterentwickelt. Sie bleiben aber in den alten Anschauungen befangen.

Im Jahre 1917 hat *Langmuir* die erste Arbeit über monomolekulare Schichten veröffentlicht im Zusammenhang mit Arbeiten über die Konstitution und fundamentalen Eigenschaften der festen Körper und Flüssigkeiten (8).

In dieser Arbeit ist das Prinzipielle schon klar abgezeichnet, und mußte bis heute nicht revidiert werden.

Es folgten in den nächsten Jahrzehnten eine wachsende Zahl Veröffentlichungen, die sich mit den Erscheinungen der monomolekularen Schichten befaßten. Zunächst waren es Arbeiten, die sich mit der Bildung der Monoschichten auseinandersetzten.

F i l m : Ein Film existiert dann, wenn eine Schicht, die eine von der flüssigen oder festen Unterlage verschiedene Zusammensetzung aufweist, an der Grenzfläche vorhanden ist, vorausgesetzt, daß die Fläche und Form dieser Schicht unabhängig sind von der Schwerkraft. So oft die Fläche und die Form sowohl von der Oberfläche als auch von der Schwerkraft abhängig ist, haben wir eine L i n s e.

D u p l e x f i l m : Der Duplexfilm ist eine Phase, die so dünn ist, daß die Gravitation praktisch keinen Einfluß ausübt, aber so dick, daß die Grenzflächenenergien beider Grenzflächen (Wasser und Oel) unabhängig voneinander sind, so, als ob beide Flüssigkeiten in größerer Menge vorhanden wären.

Eine m o n o m o l e k u l a r e S c h i c h t oder ein m o n o m o l e k u l a r e r F i l m (meist kurz M o n o s c h i c h t genannt) ist eine an Grenzflächen bestehende Phase, die eine Dicke von der Dimension eines Moleküls aufweist. Die Dicke ist verschieden sowohl nach Art der Moleküle (große Moleküle ergeben einen dickeren Film), als auch nach Lage der Moleküle (langgestreckte Moleküle bilden, wenn sie mit der längsten Achse parallel zur Grenzfläche liegen, einen dünneren Film, als wenn sie senkrecht zur Grenzfläche stehen).

S p r e i t e n eines Filmes: Allgemein gesagt, versteht man unter »Spreiten« eine gleichmäßige Verteilung einer Substanz auf einer Oberfläche. Die Verteilung kann von selbst geschehen, oder mit geeigneten Mitteln erzwungen werden.

Für die genaue Beschreibung ist es notwendig, zwei verschiedene Arten des Spreitens zu unterscheiden.

1. Gewöhnliches Spreiten (später D-Spreiten genannt): Ausdehnung des Randes eines Flüssigkeitstropfens. Es bildet sich ein Duplexfilm.

2. Primäres Spreiten (später M-Spreiten genannt): Vom Rande einer Substanz wird ein (monomolekularer) Film ausgesandt.

Beide Arten des Spreitens kann man in einem Versuch nacheinander beobachten. Wir lösen in reinstem Paraffinöl soviel Stearinsäure, daß eine gesättigte (nicht übersättigte) Lösung entsteht. Einen Tropfen von dieser öligen Lösung geben wir auf destilliertes Wasser. Nun können wir beobachten, wie vom Rande der Linse ein Film aus-

gesandt wird, indem z. B. aufgestreuter Talkpuder von der Linse fortgeschoben wird. Bei Erhöhung der Temperatur kommen wir zu einem Punkt (für Stearinsäure liegt er bei 28° C), wo plötzlich der Rand der Linse selbst zu wandern beginnt, gleichsam auf dem zuerst ausgsandten Film mitreisend. Allerdings bricht der jetzt entstehende Duplexfilm bald einmal auseinander und bildet viele neue Tröpfchen.

Spreitung zu einer Monoschicht kann von einer Flüssigkeit, von Kristallen oder auch von Lösungen aus erfolgen, die aufgetropft werden. Duplexfilme bilden sich nur von Flüssigkeiten aus.

2. Bildung monomolekularer Schichten.

Im Verlaufe der Zeit sind verschiedene Theorien über die Erscheinung des Spreitens entwickelt worden. Es ist das Phänomen des Spreitens und der Umwandlungen in Duplexfilmen deshalb lange Zeit unsicher gewesen, weil die Erscheinungen nicht genügend vom thermodynamischen Standpunkt und von der statistischen Mechanik aus behandelt worden sind.

A. Die Theorien des Spreitens.

A. Nach der Theorie von *Rayleigh* (9) gilt

a) Alle Flüssigkeiten spreiten auf Wasser.

b) Es gibt auf Wasser keine Linse einer Flüssigkeit, es sei denn, daß die Wasseroberfläche durch eine Fremdsubstanz verschmutzt ist. Das Neumann'sche Kräftedreieck ist imaginär, und es gibt kein Gleichgewicht zwischen einer Linse und einem Film derselben Substanz oder zwischen einer Linse und Wasser.

B. Die Theorie von *Langmuir* ist einfach und übte einen großen Einfluß aus. Sie lautet: Flüssigkeiten, deren Moleküle polare Gruppen enthalten, spreiten auf Wasser; ohne polare Gruppen spreitet eine Flüssigkeit nicht. Nach seiner Theorie können reine Kohlenwasserstoffe und andere Substanzen aus gänzlich hydrophoben Molekülen nicht spreiten (10).

C. *Harkins* (11) hat eine umfassende, thermodynamisch begründete Theorie des Spreitens gegeben, die nicht beschränkt bleibt auf den Spreitvorgang auf Wasser, sondern anwendbar ist auch auf das Spreiten der Flüssigkeiten auf Oberflächen von festen Körpern und von festen Körpern auf Flüssigkeiten.

Wir müssen zwei Arten des Spreitens unterscheiden:

1. D-Spreiten = eine Flüssigkeit spreitet als Duplexfilm. Die thermodynamischen Beziehungen zeigen, daß dieser Film unstabil ist.

2. M-Spreiten = ein Nicht-Duplexfilm kann direkt von Flüssigkeiten oder von festen Körpern spreiten, oder er kann aus einem Duplexfilm durch eine Umwandlung entstehen. Alle Nicht-Duplexfilme auf Wasser, deren Struktur bekannt ist, sind Monoschichten.

Die einzige Bedingung, die bestimmt, ob das Spreiten eines der erwähnten Typen erfolgt oder nicht erfolgt, gibt die Aenderung der freien Oberflächenenergie an.

B. Thermodynamik des Spreitens.

Die nachfolgend gebrauchten Symbole bedeuten:

A = Helmholtz freie Energie = $E - ST$
γ = Oberflächenspannung oder freie Oberflächenenergie
E = innere Energie
F = Gibbs freie Energie = $E - ST + pv$
f = freie Oberflächenenergie pro cm^2
p = Druck in dyn pro cm^2
π = Druck in dyn pro cm = Filmdruck
S von Fig. 1 = $S_{b'/a} = \gamma_a - (\gamma_b + \gamma_{a/b'})$ vergl. Gl. (22)
$S_{b/a}$ = Spreitkoeffizient, Phase b auf Flüssigkeit a spreitend
T = absolute Temperatur
v = Volumen
W = Arbeit
W_A = Adhäsionsarbeit
W_{C_b} = Kohäsionsarbeit
σ = Oberfläche in cm^2

Aus Fig. 1 sehen wir, daß der Teil a) von Rayleighs Theorie richtig ist, nicht aber der Teil b). Denn Schwefelkohlenstoff und andere Stoffe können Linsen bilden, die mit dem Film in stabilem Gleichgewicht stehen. Der Filmdruck π eines hochsiedenden, unpolaren Paraffins ist jedenfalls bei 30^0 sehr klein, und kann deshalb kaum entdeckt oder gemessen werden, weshalb man früher annahm, daß diese Substanzen überhaupt keinen Film geben.

Langmuirs Theorie ist unrichtig, da ebenfalls Stoffe mit unpolaren Molekülen auf Wasser spreiten, wie etwa Hexan u. a., andererseits Methylenjodid, das polar gebaut ist, zu keinem Duplexfilm spreitet.

Die maximale Arbeit, die von einer Oberfläche geleistet wird, wenn die Oberfläche um $d\sigma$ vergrößert wird, ist

$$W = -\gamma d\sigma + pdv \qquad (1)$$

Aus den Gleichungen für die Gibbs'sche und Helmholtz'sche freie Energie folgt

$$F = A + pdv \qquad (2)$$

und

$$dF = dA + pdv + vdp \qquad (3)$$

Bei einem reversiblen und isothermen Prozeß ($T\Delta S = Q$) ist

$$dA = -dW \qquad (4)$$

In (3) eingesetzt ergibt

$$dF = -dW + pdv + vdp \qquad (5)$$

Aus (1) und (5) folgt

$$dF = \gamma d\sigma + vdp \qquad (6)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_{p,\,T\,=\,\text{konstant}} = \gamma \qquad (7)$$

(7): Definitionsgleichung für die Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung.

Für gesättigte Oberflächen ist γ nur abhängig von p und T, so daß

$$\Delta F = \gamma \Delta\sigma \qquad (8)$$

oder

$$f = \gamma \qquad (9)$$

Die freie Oberflächenenergie ist gleich der Oberflächenspannung unter den angegebenen Bedingungen.

Die Bedingung dafür, daß eine Substanz b auf der Oberfläche a spreitet, lautet, indem eine bestimmte Fläche von a verschwindet, und eine bestimmte Fläche von b und ab erscheint.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma_b}\right)_{p,T} d\sigma_b + \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma_{ba}}\right)_{p,T} d\sigma_{ba} + \left(\frac{\partial F}{\partial \sigma_a}\right)_{p,T} d\sigma_a < 0 \quad (10)$$

Die Arbeit, die geleistet werden muß, um 1 cm^2 Wasseroberfläche zu erzeugen, beträgt bei 20^0 72,8 erg. (Als Maß für die Oberflächenenergie ist in Fig. 1 die Höhe über der Nullinie eingesetzt.) Jede Substanz, die dieses Niveau der freien Energie durch Spreiten erniedrigen kann, dadurch irgend einen Filmtypus gebend, spreitet zu einem derartigen Film. Was über das Niveau der freien Oberflächenenergie hinausgeht, spreitet nicht von selbst; könnte man durch mechanische Mittel eine Spreitung erreichen, so wäre der so gebildete Film unstabil.

Mit der Annahme, daß

$$d\sigma_b = d\sigma_{ba} = -d\sigma_a \quad (11)$$

gilt dann $\left(\frac{dF}{d\sigma}\right)_{p,T} = \gamma_b + \gamma_{ab} - \gamma_a \quad (12)$

Wir bezeichnen $-\left(\frac{dF}{d\sigma}\right)$ als den Spreitkoeffizienten $S_{b/a}$

Also $S_{b/a} = \gamma_a - (\gamma_b + \gamma_{ab}) \quad (13)$

Um die Grenzfläche ab zu trennen und die reinen Oberflächen a und b zu erhalten, benötigen wir den Arbeitsaufwand W_A (Adhäsionsarbeit)

$$W_A = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (14)$$

Die Kohäsionsarbeit, d. h. die Arbeit, die man leisten muß, um neue Oberflächen zu schaffen, ist

$$W_{C_b} = 2\gamma_b \quad (15)$$

Eine Kombination der Gleichungen (13), (14) und (15) ergibt die anschaulich leicht zu verstehende Gleichung

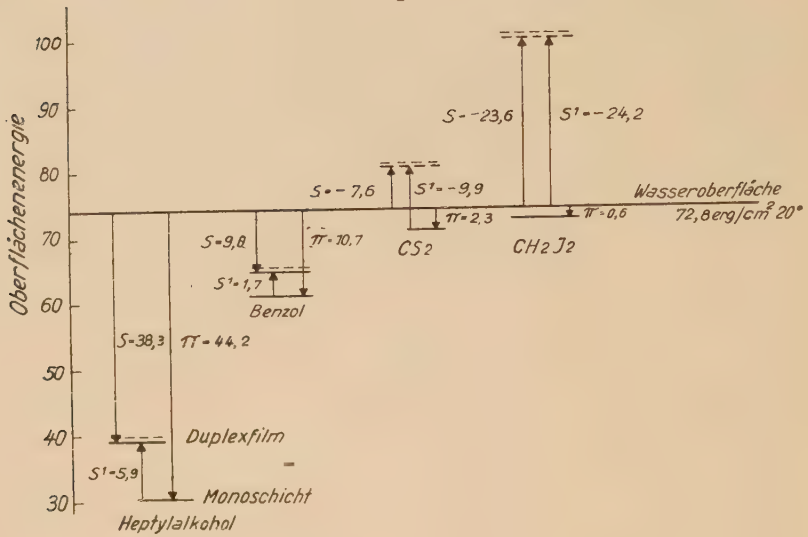
$$-\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_{p,T} = S_{b/a} = W_A - W_{C_b} \gtreqless 0 \quad (16)$$

Jede Substanz, für die $S_{b/a} > 0$, spreitet auf Wasser; wenn $S_{b/a} < 0$, so bleibt der Stoff als Linse oder Kristall auf der Oberfläche liegen, ohne eine Schicht auszusenden.

Wir stellen die Größen der Oberflächenenergien graphisch dar, um sich eine Vorstellung der Beziehung dieser Größen untereinander machen zu können.

Diagramm der freien Energie für das Spreiten der Oele auf H_2O.

Fig. 1.



Erklärung zu Fig. 1.

Die Strecken in vertikaler Richtung geben ein Maß für die freie Oberflächenenergie. Die freie Oberflächenenergie eines Duplexfilmes (γ_d) ist die Summe der von der Grenzfläche Oel/Wasser (γ_{wo}) und der von der Oberfläche des Oeles (γ_o): $\gamma_d = \gamma_o + \gamma_{wo}$. Das untere der beiden Energieniveaus stellt die freie Oberflächenenergie dar, wenn das Oel mit Wasser gesättigt ist (Gl. Nr. (22)), während das obere (gestrichelte) dasjenige ist, falls kein Wasser in der Oberfläche des Oeles ist (Gl. Nr. (13)). S bezeichnet den »Anfangs«-Spreitkoeffizenten $S_{b/a}$, der positiv ist, falls der Pfeil nach unten zeigt, und negativ, falls er nach oben zeigt. In letzterem Fall spreitet eine Flüssigkeit zu keinem Duplexfilm, d. h. ein Tropfen bleibt als solcher liegen, wobei allerdings vom Rande aus eine Monoschicht ausgesendet werden kann. S', das den Endspreitkoeffizienten darstellt, ist immer negativ, d. h. eine Monoschicht wandelt sich nicht von selbst in einen Duplexfilm um.

Offensichtlich ist ein Duplexfilm, auch wenn die Oberflächenenergie unterhalb der des Wassers liegt, eine unstabile Phase in Bezug

auf die Bildung einer Monoschicht (und einer Linse). (Vergleiche auch S. 31, Aenderung der freien Energie beim Spreiten.)

Wir haben im Diagramm 4 Substanzen eingezeichnet, die so gewählt sind, daß für die ersten 2 Stoffe der Anfangsspreitkoeffizient positiv ist und die somit Duplexfilme und Monoschichten bilden; die zwei andern Substanzen (Schwefelkohlenstoff und Methylenjodid) haben einen negativen Anfangsspreitkoeffizienten und zeigen nur Monoschichten.

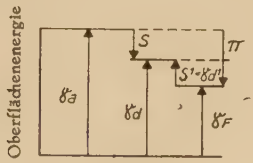
Fig. 1a.

γ_a = Energie um 1 cm^2 Wasseroberfläche zu erzeugen.

γ_d = » » 1 » Oel (Duplexfilm) auf Wasser zu spreiten.

γ_d' = » » 1 » » » » »beschmutztem« Wasser zu spreiten.

γ_F = » » 1 » Film zu erzeugen (im Gleichgewicht mit einer Linse).



3. Flächenbeanspruchung der Moleküle in Filmen.

Im vorigen Abschnitt ist dargelegt worden, wann Substanzen sich zu Filmen spreiten. Nun interessiert uns zu wissen, wie groß die Flächenbeanspruchung der Moleküle in den Filmen ist.

Bei genügend großer Fläche können sich die Moleküle nach Belieben verteilen. Sie bewegen sich frei auf der Oberfläche herum. Dieser Zustand gleicht dem eines 2-dimensionalen Gases. Die Beziehung über Fläche und Druck lautet

$$\pi_1 \sigma_1 = \pi_2 \sigma_2 = \text{konstant} \qquad (17)$$

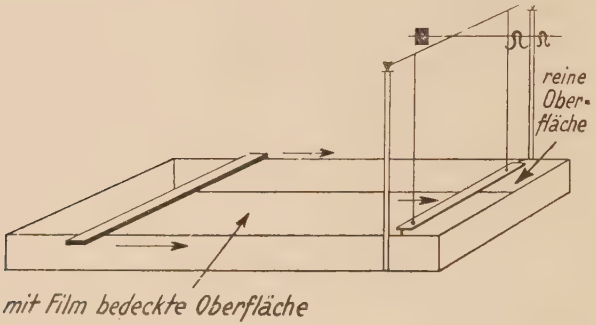
d. h. das Boyle-Mariott'sche Gesetz gilt auch für das Gas im 2-dimensionalem Raum.

Das Messen des Druckes einer Monoschicht bildet für viele Untersuchungen ein wichtiges Hilfsmittel. Ich gehe deshalb etwas näher auf die Beschreibung der Methoden und Apparate ein.

Im Laboratorium und in der Praxis verwendet man heute 2 verschiedene Systeme zur Messung des Filmdruckes, die von *Harkins* (12) je nach ihrer Arbeitsweise horizontaler oder vertikaler Typ genannt werden. Beide Typen arbeiten nach einer Differenzenmethode.

Das ältere System, der horizontale Typ, wird durch nachstehende Figur gezeigt.

Fig. 2: Filmwaage des horizontalen Typus.



Auf die schwimmende Barriere wirken die Oberflächenspannungen des reinen Wassers und der filmbedeckten Fläche. Die Oberfläche des reinen Wassers übt einen größeren Zug auf die Barriere aus als die mit der Monoschicht bedeckte Oberfläche, was dann als scheinbarer Druck des Films auf die Barriere angesehen werden kann.

$D_H = L (\gamma_w - \gamma_f)$ (18) D_H = Kraft horizontal

L = Länge der Barriere

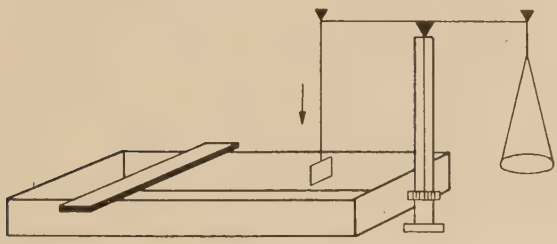
γ_w, F = Oberflächenspannung der reinen Wasseroberfläche, bzw. der mit dem Film bedeckten Oberfläche.

Dieser Typ hat zweierlei Nachteile. Einerseits entstehen zwischen der Barriere und der Gefäßwand Lücken, die allerdings durch Federchen, die an der Gefäßwandung schleifen, so daß kein Filmmaterial auf die saubere Wasserfläche hinüberschlüpft, abgeschlossen werden. Andererseits lassen sich Teile der Filmwaage, die mit dem Wasser in Berührung kommen, nicht ohne Metall bauen, das in saurem oder alkalischem Medium immer soviel Ionen in Lösung schickt, daß Fehler in den Messungen auftreten.

Das andere Modell, wie es heute schon vielfach in der Biologie Verwendung findet, ist von *Wilhelmy* (13) angegeben und von *Harkins* (12)

für die Praxis ausgebaut worden. Da die Kräfte hier, wie gerade erläutert werden soll, senkrecht angreifen, nennt *Harkins* diese Filmwaage den vertikalen Typ.

Fig. 3: Filmwaage des vertikalen Typus.



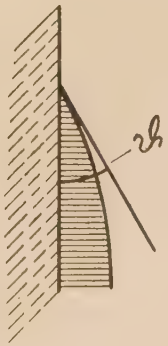
Ein dünnes Glasplättchen, z. B. ein Deckgläschen, taucht in die mit dem Film bedeckte Lösung. Dieses Plättchen erfährt eine zur Schwerkraft zusätzliche Kraft, ausgeübt von der Oberflächenspannung.

$$D_V = 2\,\gamma\,(t + w)\cos\vartheta \qquad (19)$$

Im Gleichgewicht halten sich folgende Kräfte die Waage:

$$gG = gW + 2\,\gamma\,(t + w)\cos\vartheta - g\rho ltw \qquad (19a)$$

g = Gravitationskonstante
G = scheinbares Gewicht des eingetauchten Deckglases
W = Gewicht des trockenen Deckglases
l = Länge des eingetauchten Stückes des Deckglases
t = Dicke des Deckglases
w = Breite des Deckglases
γ = Oberflächenspannung
ρ = Dichte des Substrates
ϑ = Kontaktwinkel*



* Kontaktwinkel nennt man den Winkel, den eine Flüssigkeit in Berührung mit einer festen Unterlage bildet.

Wir messen aber nicht die absolute Oberflächenspannung, sondern die Differenz zwischen zwei verschiedenen Oberflächen.

Es wird

$$g\Delta G = 2\,(t + w)\,\Delta\gamma + g_\rho t w \Delta l \qquad (20)$$

(der Kontaktwinkel ist meistens Null)

ΔG ist für die getroffene Meßanordnung meistens konstant; deshalb wird $\Delta\gamma$ proportional Δl.

Statt die Längenverschiebung zu messen, bestimmen wir den Ausschlag an der Waage, der für nicht zu große Winkel ebenfalls proportional der Längenverschiebung ist.

$$\Delta\gamma = \frac{k\Delta S}{2\,(t + w)} \qquad (21)$$

k = Proportionalitätsfaktor
ΔS = Ausschlag an der Waage.

Die letztbeschriebene Filmwaage hat große Vorteile gegenüber dem älteren Modell: es treten keine Schwierigkeiten wegen des »Leckwerdens« auf*; dann können die mit dem Wasser in Berührung kommenden Teile ohne Metall gebaut werden (Quarz). Ein Nachteil besteht darin, daß bei starren Filmen und großen Drucken der Kontaktwinkel sich ändern kann, was die Messungen beeinflußt. Die Ergebnisse beider Apparate (12) sind miteinander verglichen worden und zeigen innerhalb der Fehlergrenze genau übereinstimmende Werte des Filmdruckes.

4. Molekülanordnung in Filmen.

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, besteht in der Monoschicht unter gewissen Bedingungen eine Orientierung der Moleküle. Schon *Langmuir* (16) hat in seiner ersten diesbezüglichen Arbeit eine Orientierung aus energetischen Betrachtungen heraus angenommen.

Die Ordnung kommt durch Oberflächenkräfte und Intermolekularkräfte zustande. Als Unterlage (Substrat) für die Spreitung der Filme dient in fast allen Fällen Wasser, das, aus Molekülen mit ausgesproche-

* Besonders vorteilhaft wirkt sich dieses System auch aus, wenn Filme mit hohem Dampfdruck untersucht werden sollen, bei denen es fast nicht möglich ist, eine saubere Wasseroberfläche zu bewahren.

nem Dipolcharakter bestehend, befähigt ist, orientierende Kräfte zu entwickeln. Alle Substanzen mit einer wasseraffinen Gruppe (z. B. OH, COOH, NH_2, COOR, $CONH_2$ und CCl) orientieren sich so, daß der wasseraffine Teil sich der Wasseroberfläche zu, der übrige Molekülteil dagegen von ihr abkehrt.

Bei kondensierten Filmen, unter einem seitlichen Druck von 12 dyn pro cm, ergibt sich folgendes Bild für eine geradkettige, gesättigte Fettsäure: die Wasseroberfläche ist dicht bedeckt mit den Molekülen der Säure, die COOH-Gruppen alle gegen die Wasseroberfläche gekehrt. Die Kohlenwasserstoffketten stehen wie Säulen nebeneinander (mehr oder weniger geneigt); sie sind dicht gepackt. Zuoberst sind CH_3-Gruppen, die integrierend die neue Grenzfläche mit der Luft bilden. Filme aus Molekülen mit Blättchen- oder Kugelform haben eine ihrer Gestalt entsprechende Anordnung; doch sind derartige Filme meist von geringer Stabilität.

Untersuchungen mit Elektronenstrahlen (14) an Fettsäurefilmen zeigen, daß die Moleküle ein hexagonal gepacktes Netz bilden, also gleichsam einen 2-dimensionalen Kristall darstellen.

Das Bild, welches oben entworfen wurde, hat durch anderweitige Untersuchungen an Realität gewonnen. Die Dicke, gemessen mit optischen Methoden (15) entspricht der errechneten. Vergleiche der $\pi\sigma$-Diagramme (16) mit Elektronen- (17) und Röntgenstrahlen (18) zur Bestimmung der Flächenbeanspruchung ergeben ebenfalls Uebereinstimmung. All dies beweist, daß die Ordnung in den Monoschichten nicht bloß eine hypothetische ist, sondern reale Grundlagen besitzt.

A. Ueber die Dichtigkeit der Filme.

Kondensierte (feste oder flüssige) Filme bilden eine orientierte Schicht, die mehr oder weniger dicht gepackt ist. Es ist nun für uns von größtem Interesse zu wissen, wie eng die Moleküle aneinander liegen. Ist der Film sehr dicht, so können wir annehmen, daß Gasmoleküle nicht oder nur sehr schwer in das Filmgefüge eindringen können. Damit sind die Voraussetzungen gegeben, nach denen es möglich ist, Halogen an der von der Gasphase her erreichbaren CH_3-Gruppe einwirken zu lassen. Die übrigen Wasserstoffatome, obschon sie gleichartig gebunden sind wie die H-Atome der CH_3-Gruppe und eigentlich

auch reagieren könnten, schützen sich gegenseitig vor Angriff des Halogens durch die erwähnte Anordnung.

Aus der Literatur (19) erhielten wir Anhaltspunkte über die Durchlässigkeit der monomolekularen Filme. Es wurde die Verdampfung (Q) von Wasser durch eine Monoschicht gegenüber der reinen Wasseroberfläche gemessen, bei $P_H = 7$ und bei Zimmertemperatur.

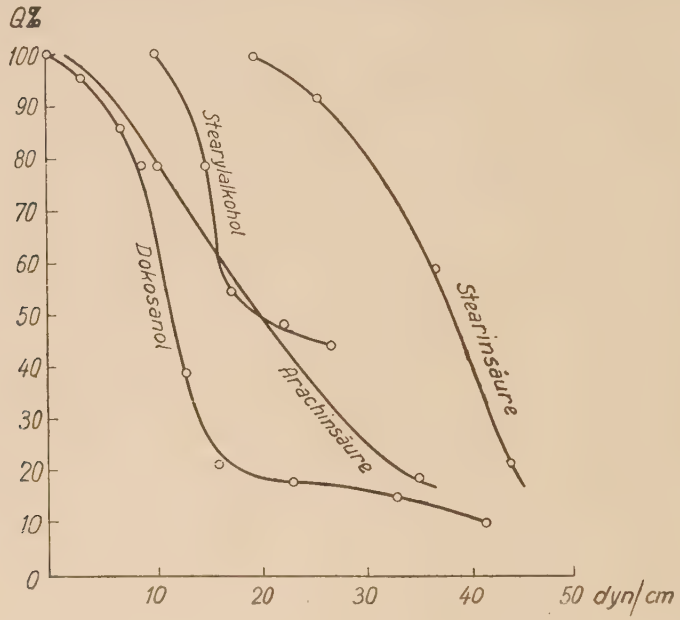


Fig. 4.

Die Fig. 4 zeigt, daß große Unterschiede auftreten, auch für sehr ähnliche Verbindungen. Zwei Faktoren sind maßgebend für die Erscheinung: erstens der polare Kopf, der sich auf der Wasseroberfläche festankert, aber abstoßende Kräfte auf die andern Moleküle ausübt; zweitens der Kohlenwasserstoffrest. Dieser Teil des Moleküls ist der Sitz der van der Waal'schen Kräfte. Je länger die Kohlenwasserstoffketten, umso größer ist die gegenseitige Anziehung und umso dichter der aus ihnen gebildete Film.

Die Form der den Film aufbauenden Moleküle ist von großer Wichtigkeit für dessen Konstitution. *Adam* (20) hat in einer Reihe von Arbeiten speziell diese Zusammenhänge untersucht. Die Ergebnisse seiner

Untersuchungen sind zusammengefaßt die folgenden: Die Flächenbeanspruchung pro Molekül ist am kleinsten für Fettalkohole und Amine und nimmt zu für Fettsäuren und substituierte Fettsäuren, z. B. α-Bromstearinsäure. Noch größer ist die Flächenbeanspruchung aromatischer Abkömmlinge, etwa p-Hexadecylphenol. Die Flächenbeanspruchung der Fettalkohole von ca. 20 $Å^2$ entspricht dem Querschnitt der Kohlenwasserstoffkette, bei den übrigen dem Querschnitt der dicksten Teile der Moleküle; bei letzteren ist also bloß der Teil mit dem aromatischen Ring dicht gepackt, nicht aber die Parafinketten.

B. Einfachlagen, Mehrfachlagen.

Aus den auf dem Wasser ruhenden Einfachlagen kann man bei geeigneter Arbeitsweise Mehrfachfilme auf festen Unterlagen aufbauen. *Blodgett* (21) hat die Technik zuerst beschrieben und für verschiedene Untersuchungen angewandt. Eine auf dem Wasser schwimmende Monoschicht geht auf eine Unterlage über, wenn diese durch die Schicht gezogen wird, wobei der Film unter einem konstanten Druck gehalten werden muß. Der Druck wird von einem sogen. Kolbenöl, z. B. Oelsäure, geliefert. Weitere Einzelheiten sind im experimentellen Teil noch genauer beschrieben.

Jedesmal, wenn der Filmträger durch die mit der Monoschicht belegten Oberfläche geht, lagert sich eine Schicht ab (vgl. Fig. 5). Auf diese Weise können Filme aus beliebig vielen Lagen aufgebaut werden.

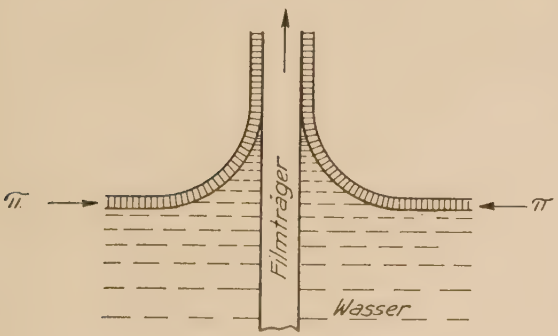


Fig. 5.

Bei Fettsäuren, die je nach dem p_H des Substrates als freie Säure oder als Seifen Monoschichten bilden, tritt beim Aufbau der Filme folgende Merkwürdigkeit ein: Bei $p_H < 5—7$ (je nach der Art der Metallionen im Substrat) lagert sich bei jeder »Reise« des Filmträgers durch die Oberfläche eine Schicht ab.

Die dabei entstehenden Filme werden Y-Filme genannt. Bei $p_H > 7$—9 lagert sich ein Film nur dann ab, wenn der Träger durch die Oberfläche hinabgeht, nicht wenn er heraufgezogen wird. Den so gebauten Film nennt man X-Film. X-Filme lassen sich nicht auf blankes Metall oder Glas aufbauen. Erst wenn einige Y-Schichten abgelagert sind, gehen auch X-Filme auf den Träger über.

Der Unterschied in der Art des Herstellens beider Typen gab Anlaß zu hypothetischen Vermutungen über die Struktur. Die Tatsache, daß X-Filme beim Herausziehen immer trocken sind, führte zur Meinung, daß alle Karboxylgruppen nach dem Träger gekehrt sind. *Holley* und *Bernstein* (22) bestimmten die Struktur mit Hilfe der Röntgenstrahlen. Sie fanden, daß sich X-Filme in keiner Weise von den Y-Filmen unterscheiden. Die Abstände der Schwermetallschichten waren identisch, immer nach 2 Molekülläng en sich wiederholend. Bei Y-Filmen ist diese Anordnung leicht verständlich und ergibt sich ohne weiteres aus der Art des Aufbaues. Bei der Aufwärtsfahrt wird eine Schicht abgelagert, deren Karboxylgruppen nach dem Träger schauen, bei der Abwärtsfahrt ist es umgekehrt. Für X-Filme hingegen neigt man zu der Ansicht hin, daß während des Tauchens sich die abgelagerten Moleküle umdrehen, desgleichen beim Aufwärtsgehen, so daß sich dieselbe Anordnung wie bei den Y-Filmen ergibt.

Wenn auch die Struktur dieselbe ist, so sind die elektrischen Eigenschaften ziemlich verschieden. Alle möglichen Erklärungen tauchten für diese Erscheinung auf. Man beharrte auf der von Langmuir vorgeschlagenen Hypothese der Strukturunterschiede und behauptete, daß Röntgenstrahlen die X-Filme in Y-Filme umwandeln, weshalb mit den Röntgenstrahlen keine Strukturaufklärung gemacht werden könnte. Neuere Untersuchungen führen aber zum Schluß, daß Röntgenstrahlen keine Umwandlung hervorrufen. Auch Langmuir ist heute der Ansicht, daß sich X-Filme in der Struktur nicht unterscheiden von den Y-Filmen. Entscheidend für die heutige Ansicht waren die Experimente von *Porter* und *Wyman* (23). Sie untersuchten den Einfluß von Röntgenstrahlen auf die elektrische Ladung der X- und Y-Filme.

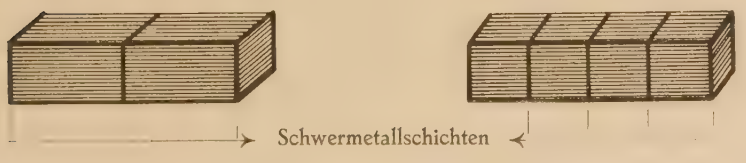
Die Filme wurden auf Metalle aufgebaut. Wenn die Metallplatten während der Bestrahlung geerdet waren, so luden sich die Filme negativ auf. Nach der Bestrahlung verlieren die Y-Filme das negative Potential sehr rasch, die X-Filme behalten ein negatives Potential über längere

Zeit bei. Eine sofortige Entladung der bestrahlten Y-Filme erfolgt, wenn die Metallplatte mit dem aufgebauten Film in ein Y-Substrat getaucht wird, d. h. in eine Lösung, von der man Y-Filme erhalten kann. Die X-Filme entladen sich beim Tauchen in derartige Lösungen nicht. Sie behalten das negative Potential auch dann, wenn sie in ein X-Substrat getaucht werden, was sonst immer mit einem Anstieg des Potentials nach der positiven Seite verbunden ist. Was ist aus diesen Versuchen zu folgern?

Man sieht sofort, daß X-Filme durch Röntgenstrahlen nicht in Y-Filme verwandelt werden, denn das elektrische Verhalten bleibt ein anderes. Eine dritte Modifikation zur Erklärung der Unterschiede herbeizuziehen ist kaum aussichtsreicher; sie müßte wohl stabiler sein als die Y-Filme selbst und sich röntgenographisch nachweisen lassen. Sie ist aber nicht nachzuweisen.

Einige interessante Anwendungen können mit aufgebauten Filmen gemacht werden. Es ist möglich, Beugungsgitter für Röntgenstrahlen mit gewünschtem Gitterabstand herzustellen, indem man den Abstand von Schwermetallschichten in aufgebauten Filmen variieren kann.

Fig. 6.



Ferner ist von *Blodgett* (24) gezeigt worden, daß die Reflexion des Lichtes auf Glasplatten durch Auftragen von multimolekularen Schichten so gut wie aufgehoben werden kann. Die Filme bieten die Möglichkeit, den Brechungsindex zwischen Luft und Glas allmählich übergehen zu lassen. Man baut nämlich Filme, die zu 50 % aus Seife und zu 50 % aus freier Säure zusammengesetzt sind. Die freie Fettsäure läßt sich durch ein geeignetes Lösungsmittel herauslösen. Leider sind die Filme nicht reibfest; sonst würde der Aufbau solcher Filme ein billiges und einfaches Mittel darstellen, um optische Instrumente lichtstark zu machen.

5. Physikalische Eigenschaften.

A. Phasenübergänge und Phasenumwandlungen.

Man war schon am Anfang der Filmforschung bemüht, den Zustand der Filme in Abhängigkeit von Druck und Temperatur anzugeben. Dies wurde erleichtert dadurch, daß im 2-dimensionalen System Drucke erreicht werden können, die im 3-dimensionalen System einerseits einigen hundert Atmosphären (30 dyn entsprechen je nach der Dicke der Monoschicht einem Druck von 200—600 Atmosphären), andererseits einem Zehntel mm Quecksilbersäule entsprechen. Gleicherweise ist in 2-dimensionalen Systemen die molekulare Anordnung und gegenseitige Beeinflussung leichter zu überblicken.

So wurden bei den Untersuchungen in Monoschichten Zustände aufgefunden, die im 3-dimensionalen System ebenfalls bekannt sind.

Wenn die Temperatur über ein genügend großes Gebiet variiert wird, so kann ein gegebener Stoff als monomolekulare Schicht in allen 3 Zuständen auftreten. Zur Illustrierung geben wir nachfolgende Diagramme. Die Kurven sind so numeriert, daß der kleinsten Nummer die tiefste Temperatur entspricht (Fig. 7).

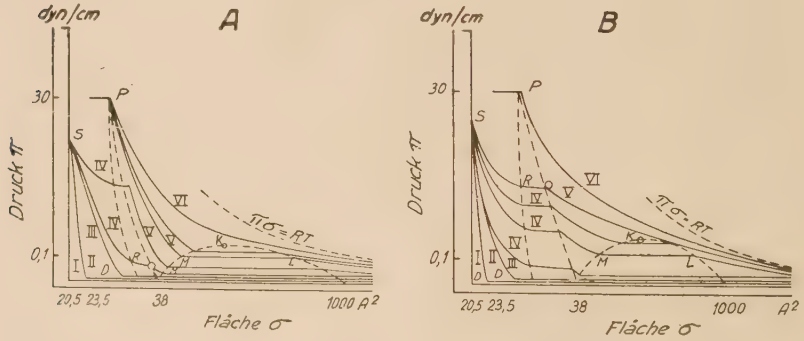


Fig. 7.

Wir betrachten als Beispiel Pentadecylsäure auf einem Substrat bei p_H = 2—3, da sonst chemische Reaktionen der Fettsäure mit Metallionen eintreten. Wenn ein Molekül im Mittel sehr viel Fläche beansprucht (ca. 2000 $Å^2$), verhält sich der Film wie ein ideales Gas, das aber die Eigenschaft eines realen Gases annimmt, sobald wir die Fläche isotherm

verkleinern. Bei einem Punkte L bilden sich Inseln einer zweidimensionalen Flüssigkeit. Die waagrechten Linien zwischen L und M stellen ein zweiphasiges System dar. Der höchste Punkt K der gestrichelten Linie entspricht dem kritischen Punkt. Es soll hier gerade auf den Unterschied in den beiden Diagrammen aufmerksam gemacht werden. Bei Fig. 7 A sehen wir, daß dort keine Kurve, die oberhalb der kritischen Temperatur verläuft, vor dem Zusammenbruch des Filmzustandes eine Unstetigkeit aufweist. Bei Figur 7 B hingegen gibt es derartige Kurven. Kurve V der Figur 7 B stellt einen Stoff dar, der ohne vorherige Verflüssigung, im hyperkritischen Gebiet verlaufend, in einen Zustand übergeht, der von *Dervichian* (25) der expandiert mesomorphe genannt wird (Erklärung weiter unten).

Ein Punkt M ist eine Stelle, wo vollständige Kondensation der Dampfphase zur flüssigen Phase eintritt. Der Filmdruck steigt rasch an. Bei O ist wiederum eine Unstetigkeitsstelle: hier geht der Film von der flüssigen in die expandiert mesomorphe Phase über. Bei tieferer Temperatur ist der Punkt D von Bedeutung. Der flüssige Film wandelt sich hier in einen mesomorphen Film um. Aus den mesomorphen Zuständen schließlich entstehen die festen Filme bei Punkt S. Innerhalb der einzelnen Phasen gibt es noch Umwandlungen (meist höherer Ordnung), die hier nicht erwähnt werden sollen.

Wir kennen jetzt die auftretenden Phasen, wie sie aus dem Druck-Flächendiagramm abzuleiten sind. Es kann wertvoll sein, als Behelf zu weiterem Verständnis, sich eine Vorstellung über die auftretenden Phasen zu bilden. Wir vergleichen deshalb mit den dreidimensionalen Phasen.

Der gasförmige, flüssige und feste Zustand, wie er für die dreidimensionalen Körper definiert ist, gilt mit den entsprechenden Einschränkungen auch für die Filme. Der mesomorphe Zustand ist nicht für alle Stoffe in der dreidimensionalen Phase bekannt und wird auch der Beobachtung im allgemeinen leicht entgehen. Er ist vergleichbar mit einem flüssigen Kristall oder mit einer anisotropen Flüssigkeit.

Noch zwei Punkte im Diagramm wollen wir mit Zuständen im dreidimensionalen Gebiet vergleichen. Zustand im Punkt P: Genaue Untersuchungen der Oberflächenspannung und Molekülorientierung zeigen, daß flüssige Filme in P eine Reproduktion der Oberfläche einer dreidimensionalen Flüssigkeit ist. Zustand im Punkte M (Verdampfung): Ein Vergleich zwischen dem beobachtbaren Platzanspruch pro Molekül

und $V^{2/3}$ (V = Molekularvolumen) zeigt gute Uebereinstimmung. Die Abstände zwischen den einzelnen Molekülen sind nicht mehr von der Gestalt abhängig, d. h. die Moleküle haben keine ausgezeichnete Richtung mehr in Bezug auf die Wasseroberfläche. Eine solche Struktur ist aber vergleichbar mit derjenigen im I n n e r n von Flüssigkeiten.

Nachfolgende Tabelle gibt zusammenfassend die verchiedenen Zustände und Ordnung* der Uebergänge:

Tabelle I.

Phasen	Ordnung des Ueberganges	
Gasförmig		
	1. Ordnung	Unstetigkeit der Fläche
Flüssig		
	Unvollkommene 1. Ordnung	
Expandiert mesomorph		
	2. Ordnung	Unstetigkeit in der Kompressibilität
Mesomorph		
	2. Ordnung	
Fest		

Wir haben uns etwas mit den bestehenden Zuständen in Monoschichten befaßt und wollen jetzt noch kurz die Energieumsätze beim Spreiten und bei Phasenübergängen betrachten.

Wir führen noch zwei Größen ein, die analog zu verstehen sind wie der auf Seite 17, Gleichung (13) definierte Spreitkoeffizient $S_{b/a}$. Es sei unter

$$S_{b'/a} = \gamma_a - (\gamma_{b'} + \gamma_{ab'}) \qquad (22)$$

* Transformationen höherer Ordnung: Man versteht darunter Uebergangspunkte, die Unstetigkeiten in den Ableitungen von verschiedener Ordnung einer thermodynamischen Funktion entsprechen. Beispiel: Das thermodynamische Potential $G = E - ST + pv + \pi\sigma$; daraus $dG = -SdT + vdp + \sigma d\pi$. Aus letzter Gleichung lassen sich die partiellen Ableitungen bilden

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \pi}\right) = \sigma \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \pi^2}\right) = \frac{\partial \sigma}{\partial \pi}$$

1. Ordnung 2. Ordnung

der Spreitkoeffizient zu verstehen, wenn die spreitende Flüssigkeit b mit dem Substrat a gesättigt ist, und

$$S_{b'/a'} = \gamma_{a'} - (\gamma_{b'} + \gamma_{a'b'}) \qquad (23)$$

sei der Spreitkoeffizient, wenn beide Körper gegenseitig gesättigt sind.

Aenderung der freien Energie, hervorgerufen durch das Spreiten einer Linse zu einem Duplexfilm und zu einer Monoschicht.

Wenn ein Tropfen eines »Oeles«, das spreitet, auf Wasser gebracht wird, so formt er sich vorübergehend zu einer Linse. Es sei das Flächenstück der Wasseroberfläche, das durch die Linse besetzt ist σ_1, die Oberfläche des »Oeles« σ_o und die Fläche der Grenzschicht σ_{wo}. Dann berechnete sich die Abnahme der freien Oberflächenenergie für diese Fläche σ_1 nach der Beziehung

$$-\triangle F_{p,T} = \gamma_o (\sigma_o - \sigma_1) + \gamma_{wo} (\sigma_{wo} - \sigma_1) \qquad (24)$$

oder für die Einheitsfläche

$$-\frac{\triangle F_1}{\sigma_1} = \frac{\gamma_o \sigma_o + \gamma_{wo} \sigma_{wo}}{\sigma_1} - (\gamma_o + \gamma_{wo}) \qquad (25)$$

Außerdem wäre noch die Abnahme des Gravitationspotentials G zu berücksichtigen.

Das Oel der Linse spreitet nun über eine größere Fläche σ_d zu einem Duplexfilm. Die Abnahme der freien Energie pro 1 cm^2 der Oberfläche des Substrates, das durch diesen Prozeß bedeckt wird, ist

$$-\frac{\triangle F_2}{\sigma_d - \sigma_1} = \gamma_a - (\gamma_{b'} + \gamma_{ab'}) = -S_{b'/a} \qquad (26)$$

Bis heute sind keine wirklich stabilen Duplexfilme weder hergestellt noch beobachtet worden. Bei einer bestimmten Dicke des Duplexfilmes erscheint plötzlich ein »Loch«, wo jetzt die Monoschicht spreitet. Die Monoschicht schiebt infolge des größeren Druckes den Duplexfilm zusammen. Die Bildung dieser »Löcher« vermindert die freie Energie wieder wie folgt

$$-\frac{\triangle F_3}{\sigma_m} = -S_{b'/a'} \qquad (27)$$

Wenn die total vorhandene Fläche genügend klein ist, so ändert sich der Duplexfilm in eine Monoschicht von der Fläche σ_m und in eine Linse der Fläche σ'_1. Es ist

$$\sigma_m + \sigma'_1 = \sigma_d \quad . \tag{28}$$

Die freie Energie der Wasseroberfläche, die mit der Monoschicht bedeckt ist, beträgt pro Flächeneinheit noch

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma_m}\right)_{p,T} = \gamma_w - (S_{b'/a} - S_{b'/a'}) = \gamma_w - \pi_1 \tag{29}$$

wo π_1 der Filmdruck ist im Gleichgewicht mit einer Linse desselben Stoffes.

Die Abnahme der freien Oberflächenenergie kommt in der Abgabe von Wärme zum Ausdruck, die bei oberflächenreichen Systemen als Adsorptionswärme auch festzustellen ist.

B. Die Spreitwärme (26).

Durch die Anwendung der Clapeyron'schen Gleichung

$$\Delta H = \lambda_{S \rightarrow F} = T \frac{\partial f}{\partial T} (a_F - a_S) \tag{30}$$

ist es möglich, die latente Wärme des Spreitens ($\lambda_{S \rightarrow F}$) zu bestimmen, wenn die Substanz von der festen Phase zum Film übergeht auf wässeriger Lösung als Subphase.

f = Filmdruck im Gleichgewicht mit den Kristallen der festen Substanz

a_F = Fläche von der Monoschicht beansprucht

a_S = » » den Kristallen beansprucht

$\frac{\partial f}{\partial T}$ = 0,662 für Pentadecylsäure (C_{15})

$\frac{\partial f}{\partial T}$ = 0,517 für Myristinsäure (C_{14})

Die zur Berechnung der Spreitwärmen nötigen Größen sind die Bestimmung des Filmdruckes im Gleichgewicht mit den Kristallen bei verschiedenen Temperaturen, und die Bestimmung der Molekularfläche

bei jeder Temperatur und jedem Druck. Man findet, daß die latenten Wärmen des Spreitens für Myristinsäure anwachsen mit der Zunahme der Molekularflächen in beinahe linearer Art. Sie erhöhen sich bei 22,1 A^2 von 6020 cal. pro Mol bis zu 8060 cal. bei 28,7 A^2. Die latente Spreitwärme für Pentadecylsäure ist um 1000 cal. kleiner als für Myristinsäure.

C. Die Adhäsionsarbeit zwischen einer Monoschicht und einer Linse.

Ein Benzoltropfen zeigt, auf eine Monoschicht von Benzol gebracht, die kleinere Adhäsionsarbeit, als die Kohäsionsarbeit innerhalb des Benzoltropfens selbst ist. Die Gegenwart des Wassers erniedrigt den Zuwachs der freien Energie, d. h. es braucht weniger Energie, um die Oberflächenmoleküle eines Benzoltropfens auf einer Monoschicht von Benzol zu verschieben, als die Moleküle innerhalb des Benzoltropfens. Dies gilt allgemein auch für andere Substanzen.

D. Elektrische Eigenschaften der mono- und multimolekularen Filme.

An der Grenzfläche Film/flüssige Phase treten elektrische Erscheinungen auf, wie Kontaktpontentiale und Polarisationspotentiale. Diese Eigenschaften wurden von verschiedenen Forschern in einer großen Anzahl Arbeiten untersucht. Sie erlauben, nähernen Einblick in die Struktur der Grenzflächen zu erhalten.

Bringen wir einen Körper mit einem anderen in Berührung, so laden sich die beiden Körper entgegengesetzt gleich auf. Nach Coehn gilt, daß der Körper mit der größeren Dielektrizitätskonstante sich positiv auflädet. Dies gilt offenbar nur für elektrisch isotrope Stoffe. Bei den Filmen aus polaren Molekülen wird wahrscheinlich die Aufladung durch Berührung überdeckt von der Polarisation.

Die elektrischen Eigenschaften stehen außerdem im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung. Wir werden später noch auf dies zurückkommen und dann einige Erscheinungen zu erklären versuchen.

Ich möchte vorausschicken, daß, soweit ich die Literatur durchgehen konnte, die elektrischen Eigenschaften nur an Filmen aus polaren Mole-

külen untersucht worden sind. (Es wäre jedenfalls interessant, auch Filme aus unpolaren Molekülen zu untersuchen, und an ihnen die Regel von Coehn zu prüfen.) Bei derartigen Filmen aus polaren Molekeln bildet die Gesamtheit der orientierten Dipole ein elektrisches Feld. Zur Untersuchung dieses Feldes gelangen verschiedene Methoden zur Anwendung, die nachfolgend beschrieben und erläutert sind:

Messung der Potentialdifferenz zwischen filmbedeckter Oberfläche und reiner Wasseroberfläche.

Es sei u die Komponente des elektrischen Momentes eines Moleküls senkrecht zur Wasseroberfläche, so berechnet sich die Aenderung des Potentials ΔV nach der bekannten Gleichung:

$$\Delta V = 4\pi uN \qquad (31)$$

(N ist die Zahl der Moleküle pro cm^2.)

ΔV wird hauptsächlich nach zwei Methoden bestimmt.

a) Methode von *Righi* (27), modifiziert von *Guyot* (28).

Die eine Metallplatte wird dicht über die Wasseroberfläche gebracht, die andere Elektrode taucht in das Wasser ein. Dazwischen ist in Serie ein empfindliches Elektrometer geschaltet. Der Luftraum zwischen der Elektrodenplatte und der Wasseroberfläche wird durch Bestrahlung mit α-Partikeln leitend gemacht. Die bestehende Potentialdifferenz macht die Gasionen wandern und ruft einen Ausschlag des Elektrometers hervor.

b) Methode der vibrierenden Platte, von *Zisman* (29) entwickelt.

Im Prinzip besteht die Anordnung aus zwei parallelen Kondensatorenplatten. Die Kapazität C wird periodisch geändert durch Wechseln des Plattenabstandes. Da die Potentialdifferenz V unabhängig ist vom Plattenabstand und C eine periodische Funktion der Zeit ist, und da die Ladung q auf beiden Platten gleich dem Produkt aus Kapazität und Potential ist, so entsteht ein Wechselstrom zwischen den beiden Platten. Er kann ermittelt werden, indem man einen Verstärker in den Stromschluß einbaut. Mittels eines Potentiometers kompensiert man den Strom, bis kein Signal mehr im Telephon hörbar ist. Das Potential des Filmes ist dann im Betrage gleich, im Vorzeichen entgegengesetzt zur Potentialablesung.

Schulman (30) und *Rideal* (31), auch *Adam* (32) und andere Forscher fanden, daß die Diagramme, in denen das Grenzflächenpotential gegen die Molekülanzahl pro Flächeneinheit abgetragen werden, für die Beurteilung der Filmeigenschaften von großem Werte sind. Phasenübergänge und Umwandlungen machen sich durch Unstetigkeitsstellen in den Potentialkurven bemerkbar.

Dieselben Methoden der Potentialmessung werden auch dann angewandt, wenn man das Potential von Filmen messen will, die auf Metallen aufgebaut sind.

Zusammenhänge zwischen Potential und Molekularfläche einerseits und Potential und Molekülgröße oder Molekülart anderseits.

1. Am besten untersucht sind die Fettsäuren und die entsprechenden Alkohole. An dieser Verbindungsklasse lassen sich folgende Eigenschaften erkennen: Alle Monoschichten der Säuren und Alkohole auf Wasser weisen ein positives Kontaktpontential auf, bei $p_H < 9$. Dieses Potential nimmt zu, je dichter die Moleküle die Oberfläche bedecken.

Das Potential ist ebenfalls abhängig von der Kettenlänge der filmbildenden Moleküle. Für Stearinsäure bei 20^0 und dichter Packung ist das Potential zu 400 mV ermittelt worden. Die homologen Fettsäuren mit je einer CH_2-Gruppe weniger vermindern das Potential um ca. 20 mV.

2. Bei ω-Brompalmitinsäure fand der russische Forscher *Frumkin* (33), daß die Kontaktpotentiale negativ sind. Bei dichter gepackten Filmen sinkt der negative Wert, und das Potential durchläuft ein Minimum bei 20,5 A^2 pro Molekül.

Bei einer andern Gruppe von Verbindungen, nämlich d-Pimarinsäure ($C_{20}H_{30}O_2$) und d-Tetrahydropimarinsäure hat *Harkins* (34) festgestellt, daß bei der ungesättigten Verbindung das Potential mit dem Zunehmen der Flächendichte abnimmt. Das Maximum wird bei dem Punkte erreicht, wo ein Molekül die Fläche von 55 A^2 einnimmt. Es wird als möglich betrachtet, daß diese Tatsachen im Zusammenhang stehen mit einer wachsenden intramolekularen Kompensation des Dipoles bei der Kompression.

Mehr noch als an den Monoschichten sind Untersuchungen an aufgebauten Filmen gemacht worden. Am meisten Interesse bieten die

Filme der Fettsäuren des X- und Y-Typus, die sich in den elektrischen Eigenschaften sehr verschieden verhalten.

Zur Untersuchung werden die Filme meist auf Metall aufgebaut. Das gemessene Potential ist demnach die Differenz des Kontaktpotentials zwischen zwei Metallplatten, deren eine mit dem Film aus vielen Lagen überzogen ist. Die Ladungen in dem aufgebauten Film induzieren in der Trägerplatte eine entgegengesetzte Ladung, und es entsteht eine elektrische Doppelschicht.

Alle Untersuchungen bestätigen, daß merkwürdige und teils noch nicht erklärbare Unterschiede im elektrischen Verhalten der X- und Y-Filme auftreten. X-Filme (ihre Herstellung ist auf Seite 25 beschrieben worden) weisen immer eine beträchtliche Ladung auf, die meistens positiv ist. In der Literatur ist bis jetzt nur ein Fall beschrieben, in dem die Filme des X-Typus negativ geladen waren (35). Die Ladung nimmt im Durchschnitt proportional der Zahl der X-Lagen zu. Für jede Lage ist die Potentialzunahme in der Größenordnung von 0,07 Volt. Y-Filme sind immer nur ganz wenig geladen, und das Potential ist für fünf oder hundert Y-Lagen dasselbe.

Die Frage taucht auf, woher der Unterschied in den elektrischen Eigenschaften kommt. Bevor die Strukturidentität der X- und Y-Filme festgestellt worden war, glaubte man, daß die elektrische Ladung der X-Filme durch die parallele Orientierung der Dipolmoleküle bedingt sei. Da man aber heute weiß, daß die X-Filme gleich gebaut sind wie die Y-Filme, mußte man neue Erklärungen heranziehen. *Langmuir* (36) stellt die Theorie auf, daß die elektrische Ladung der Filme an der Oberfläche lokalisiert ist. Die Oberfläche trägt ν-Elementarladungen ($+e$) pro cm^2 und bildet, zusammen mit der an der Oberfläche des darunterliegenden Metalles induzierten Ladung ($-e$) das Oberflächenpotential

$$V = 4\pi\nu et/D \qquad (32)$$

(t = Dicke des Filmes)

(D = Dielektrizitätskonst.)

Die Oberflächenladung des Filmes kommt nach *Langmuir* (36) durch Oberflächen-Elektrifikation, also gleichsam durch Reibung zustande, indem wässerige Lösung an der hydrophoben Oberfläche des Filmes entlang gleitet. Bei der Annahme, daß ein Film (ohne innere Dipole) eine Oberflächenladung νe erhält, ist es offensichtlich, daß das Poten-

tial proportional mit der Zahl der Lagen wächst, laut Gleichung Nr. (32). Das Potential ist keine Funktion der Struktur des Filmes, sondern nur vom p_H, von der Ionenkonzentration der Metalle im Subsrat u. ä. abhängig.

Bei den X-Filmen gleitet das Wasser entlang der hydrophoben Filmfläche. Anders liegen die Verhältnisse bei den Y-Filmen; hier wird, wie schon bekannt, auch bei der Aufwärtsreise eine Schicht abgelagert. Das Wasser gleitet an keiner Fläche vorbei, sondern wird zwischen den hydrophilen Carboxylgruppen herausgequetscht.

Da die Ladungen recht groß werden (*Langmuir* errechnet einen Wert von 10^6 Volt pro cm), so ist auch die Wirkung des erzeugten elektrischen Feldes groß. Das elektrische Feld modifiziert den Kontaktwinkel, indem es eine Kraft parallel zur Filmoberfläche erzeugt, die versucht, die Zunahme der Ladung zu verhindern, d. h. die Ablagerung weiterer X-Schichten zu stören. Diese Erscheinungen sind von *Goranson* und *Zisman* (37) in der Tat auch beobachtet worden. Der Kontaktwinkel vergrößerte sich rasch mit der Zunahme der X-Lagen und wurde 90^0 nach ca. 10 X-Schichten. Bei der Zahl von 500 Lagen wurde der Film an einigen Stellen silberig, und die Ablagerung erfolgte schlechter. Das silberige Aussehen ist wahrscheinlich auf ein ganz dünnes, eingeschlossenes Lufthäutchen zurückzuführen, da die X-Schichten sich wegen der elektrischen Abstoßung zu wenig nähern konnten, so daß die van der Waal'schen Kräfte nicht voll zur Auswirkung kommen.

Die Langmuir'sche Theorie vermag die meisten Erscheinungen (es sollen hier nicht alle aufgezählt werden) der elektrischen Eigenschaften multimolekularer Filme zu erklären. Es bleiben aber trotzdem noch einige Punkte, die durch die Theorie nicht gelöst werden. So haben *Goranson* und *Zisman* (37) gefunden, daß größere Hubgeschwindigkeiten die Ladung der X-Filme vermindern oder sogar neutralisieren. Es ist deshalb ihre Auffassung, daß die elektrische Ladung nicht durch Reibung entsteht, sondern daß sie räumlich im aufgebauten Film verteilt sei. Zweiwertige Ionen, etwa Ca-Ionen, sind an der Monoschicht adsorbiert und gelangen beim Aufbauen des Filmes in das Innere.

Die Ladung der X-Filme bleibt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur über längere Zeit auf fast gleicher Höhe erhalten. X-Filme bieten also ein elektrisches Analogon zum permanenten Magneten. Bei erhöhter Temperatur nimmt die Ladung sukzessive ab, verschwindet aber rasch, sobald die Struktur durch Schmelzvorgänge zerstört wird.

Im allgemeinen sind die mechanischen Verhältnisse bei Monoschichten, deren Bau ziemlich einfach ist, recht übersichtlich; nur die Viskosität bietet der Theorie und der Praxis etwelche Schwierigkeiten. Dies kommt daher, daß der Monofilm nicht anders als an einer Phasengrenze existieren kann. Das bedingt ein Ineinandergreifen der Wirkungen des Substrates und des Filmes.

Unter den verschiedenen Apparaten zur Messung der Viskosität ist das Kanalviskosimeter am meisten verwendet worden (38). Die Figur 8 gibt eine Ansicht des Apparates von oben.

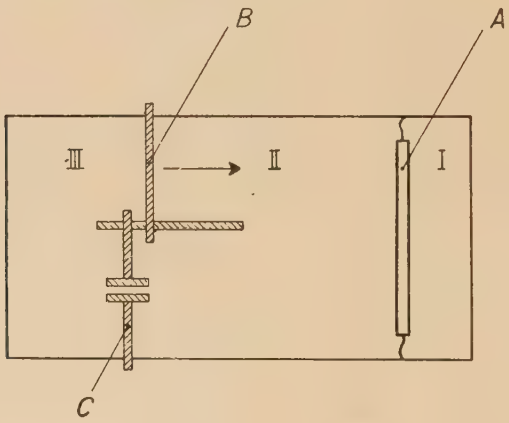


Fig. 8.

I = Reine Oberfläche des Substrates
II = Filmbedeckte Oberfläche
III = Reine Oberfläche + wenig Film (Druck sehr klein, praktisch Null)
A = Barriere mit Filmwaage (konstanter Druck)
B = Verschiebbare Barriere, als Kolben gebraucht
C = Kanalviskosimeter

Der Film fließt bei konstantem Druckunterschied durch den Kanal hindurch. Die Anordnung des Kanals ist ebenfalls wichtig. Am besten soll sich folgendes Viskosimeter bewährt haben: 2 Objektträger, deren

oberer Rand geschliffen und leicht paraffiniert ist, werden parallel in das Substrat getaucht, so daß die geschliffenen Ränder mit der Wasseroberfläche in einer Ebene liegen. Durch Verschieben von B wird der Film durch C hindurchgepreßt, wobei der konstante Druck des Filmes durch die mit einer Filmwaage verbundene Barriere geprüft wird. Die Menge der durchgehenden Filmfläche ist zwischen 4.10^{-3} bis 7.10^{-2} cm^2 pro sek. Die Zeit, die ein Molekül braucht, um durch einen Kanal von 10 cm Länge und 0,07 cm Breite zu fließen, beträgt zwischen 10—200 sek.

Die Gebrauchsfähigkeit des Kanalviskosimeters ist beschränkt, da man kleine Aenderungen der Viskosität mit kleinen Aenderungen des Filmdruckes nicht bestimmen kann. Hingegen gibt das Instrument absolute Viskositäten, und es scheint nützlich zu sein, andere Oberflächenviskosimeter mit ihm zu standardisieren.

Dervichian (39) hat ganz allgemein festgestellt, daß der Oberflächenfluß des Filmes proportional der Druckdifferenz ist, und umgekehrt proportional der Länge des Kanals. Der Einfluß der Kanalweite auf den Oberflächenfluß ist von Dervichian in der erwähnten Arbeit nicht quantitativ erfaßt worden. Es wird nur gezeigt, daß Viskositätsunterschiede der Filme bei engen Kanälen besser erfaßt werden als bei weiten. Denn bei letzteren verschwinden die intermolekularen Kräfte der Filmschicht gegenüber denen, die zwischen dem Film und dem Substrat existieren.

Die theoretischen Ansätze zeigen, daß gewisse Beziehungen mit dem Poiseuille'schen Gesetz vorhanden sind. *Harkins* und *Kirkwood* (40) haben mit Hilfe hydrodynamischer Gesetze eine Formel abgeleitet, die auch durch experimentelle Versuche sich weitgehend bestätigen ließ. Sie geben an, daß die Viskosität

$$\eta = \frac{(f_2 - f_1)a^3}{12 \cdot L \cdot Q} - \frac{\eta_0 a}{\pi} \qquad (33)$$

wo f_1, f_2 = Druck an den Enden des Kanals

a = Breite des Kanals

L = Länge » »

Q = Flächenfluß in cm^2 pro sek.

η_0 = Viskosität des Substrates (meist Wasser)

π = 3,14 . . .

Die Formel wurde abgeleitet für die Bedingungen, daß der Film inkompressibel ist, und daß er die darunter befindlichen Flüssigkeiten mitnimmt. Ferner ist erforderlich, daß das Fließen langsam, d. h. ohne Turbulenz erfolgt.

Das erste Glied der rechten Seite von (33) entspricht dem Poiseuilleschen Gesetz; das zweite Glied ist eine Korrektur für das Mitnehmen der unter dem Film liegenden Flüssigkeit.

Zu einer ähnlichen Formel gelangten *Bresler* und *Talmud* (41). Doch nehmen diese Forscher an, daß der Film über das Substrat gleitet und führen einen willkürlichen Widerstandsausdruck in die Gleichung ein, der proportional mit der Fließgeschwindigkeit des Filmes in Bezug auf das ruhende Substrat wächst.

Die Abhängigkeit der Viskosität von Druck und Temperatur.

Ueber ein ziemlich großes Gebiet (von 0,1—20 dyn/cm) ist der Logarithmus der Viskosität proportional dem Drucke

$$\log \eta = \eta_0 + k\pi, \qquad (34)$$

wobei k je nach Substanz zwischen 10—1000 variiert.

Die Viskosität wird immer vergrößert, wenn die Temperatur sinkt, und verkleinert, wenn die Temperatur steigt. Der Einfluß sinkender Temperaturen ist größer als der steigender Temperaturen.

Was die Art der Moleküle auf die Größe der Viskosität ausmacht, ist an einigen wenigen Substanzen untersucht worden, und zwar vergleichend an Fettsäuren und an entsprechenden Alkoholen. Die Resultate sind: Die Viskosität steigt rasch mit der Kettenlänge an. Zwei CH_2-Gruppen mehr erhöhen die Viskosität etwa dreimal. Die Alkohole haben immer die größere Viskosität als die entsprechenden Säuren. Dies wird mit der Tatsache in Verbindung gebracht, daß die Alkohole immer dichter gepackt sind, wegen der Art der hydrophilen Gruppe.

Ich führe hier eine kleine Zusammenstellung der Viskositäten einiger Verbindungen an, die einer Arbeit von *Nutting* und *Harkins* (38) entnommen sind. Die Messungen wurden bei 20^0 und einer Druckdifferenz von 3 dyn/cm ausgeführt.

Tabelle II.

Stearinsäure:	0,00009	poises
Arachinsäure:	0,0017	»
Pentadecylalkohol:	0,00025	»
Hexadecylalkohol:	0,00067	»
Heptadecylalkohol:	0,00080	»
Oktadecylalkohol:	0,00168	»

Die Viskositätsmessungen bilden eine empfindliche Methode, um Uebergänge der Filme von der gasförmigen Phase in die kondensierte und von dieser in die mesomorphe Phase festzustellen. Außerdem werden auch Umwandlungen innerhalb einer Phase sehr scharf angegeben.

6. Chemische Reaktionen in Monoschichten.

A. Seifenbildung.

Fettsäuren, als Monoschichten, verhalten sich verschieden, je nachdem sie auf alkalischem oder saurem Substrat ruhen, oder je nachdem ein- oder mehrwertige Metallionen im Substrat anwesend sind. Bevor die chemischen Reaktionen genau bekannt waren, gab es oft Störungen in der Bildung der Monoschichten, und Versuche ließen sich nicht reproduzieren. *Langmuir* (42) hat hierüber eingehende Untersuchungen angestellt. Er zeigt, daß die Metallionen im Substrat an die Oberfläche diffundieren und an der Monoschicht adsorbiert werden. Fettsäuren auf saurem Substrat liegen als freie Säure vor. Bei zunehmendem p_H werden mehr und mehr Metallionen (Ca, Ba, Cu etc.) chemisch gebunden. Bei $p_H = 7$ ist schon die Hälfte des Filmes in Seife umgewandelt, bei $p_H = 9$ ist der bestimmte Film als Seife vorhanden. Der Beweis ist einfach: Eine bestimmte Filmfläche wurde von der Oberfläche zusammengeschoben und abgeschöpft. Der Gehalt an Metall ließ sich nach Verbrennung des Fettsäurerestes bestimmen und mit dem theoretischen Wert vergleichen.

Mit der Seifenbildung sind Veränderungen der mechanischen Eigenschaften verknüpft. Seifenfilme der Schwermetalle sind starr, und die Fläche pro Molekül wird bei gleichbleibendem Druck auch etwas klei-

ner. Es ist klar, daß diese Erscheinungen mit der Verkettung von zwei Fettsäuremolekülen durch das Metallion erklärt werden kann.

Ein ähnliches Verhalten zeigen Monoschichten aus Aminen, z. B. Hexadecylamin. Auf saurem Substrat liegen die Filme als Salze vor, die etwas dichter gepackten Schichten geben als auf basischem Substrat.

B. Intermolekulare Beeinflussung bei gemischten Monoschichten.

Gemischte Filme sind von fundamentaler Bedeutung in biologischen Systemen. So sind denn auch Gemische von langkettigen Alkoholen, Säuren und Aminen auf saurem und basischem Substrat untersucht worden (43). Die hauptsächlichste Wirkung beim Mischen ist die Aenderung der Bedingungen (Druck, Fläche und Temperatur), bei denen eine Filmart in eine andere übergeht.

Eine eigentliche chemische Beeinflussung ist nur bei den aus Aminen und Säuren zusammengesetzten Filmen festzustellen. Mischungen im Verhältnis 1 : 1 werden schon bei viel größerer Flächenbeanspruchung fest, als der einheitliche Film aus einer der Komponenten, wenn das $p_H = 7$ ist. Auf basischem oder saurem Substrat ist ein Film aus dem gleichen Gemisch und unter den gleichen übrigen Bedingungen flüssig.

Im weitern kann gesagt werden, daß die gemischten Filme Eigenschaften haben, die sich additiv aus denen der Komponenten zusammensetzen; z. B. ergeben flüssige Filme im Gemisch eine Flächenbeanspruchung pro Molekül, die ein Mittel ist aus der Flächenbeanspruchung der ungemischten Filme.

C. Unstabilität der Filme, denen ungesättigte Säuren beigemischt sind.

Diese Untersuchungen von *Harkins* (44) sind im Hinblick darauf unternommen worden, den Einfluß der Form eines Moleküls, das sonst identische Zusammensetzungen aufweist, auf die Stabilität der Filme zu erforschen. Im allgemeinen verstärkt die Anwesenheit einer Doppelbindung das gegenseitige Bindungsvermögen der Moleküle. Wenn nun aber die Oelsäure aus einem gemischten Film bei Kompression herausgequetscht wird, so heißt das, daß die Bindungsenergie zwischen Stearinsäure und beigemischaer Oelsäure kleiner ist, infolge der Gestalt des

Oelsäuremoleküls. Es bildet eine cis-Form. Eine Kette aus 9 C-Atomen ist von dem übrigen Rest, der die Carboxylgruppe trägt, abgebogen. Man kann annehmen, daß das ganze Molekül um die auf dem Wasser verankerte Carboxylgruppe rotieren kann, und daß das Ende des Moleküls um sich »peitscht«. Deshalb nimmt das Oelsäuremolekül einen größeren Raum ein als eine gesättigte Fettsäure, und dieser größere Abstand, zusammen mit der verkürzten Kontaktlänge zwischen dem Oelsäure- und Stearinsäuremolekül, bewirkt eine Abnahme der Bindungsenergie.

Bei geraderen Ketten, wie in der trans-Form, nämlich bei Elaidinsäure, sollte die Bindungsenergie größer sein als bei Oelsäure. Nach dieser Annahme sollte Elaidinsäure auf Druck nur wenig aus dem gemischten Film herausgepreßt werden, was auch wirklich den experimentellen Tatsachen entspricht.

D. Reaktionen, die Besonderheiten aufweisen infolge der Orientierung der Moleküle in den Monoschichten.

a) Verseifung langkettige Ester (45).

Die Verseifung langkettiger Ester wurde auf alkalischem Substrat vorgenommen; die wässerigen Lösungen enthielten meist 1 Mol NaOH. Ein Versuch wurde auch auf saurem Substrat gemacht.

Die Reaktionen sind als pseudounimolekular anzusehen, da die Konzentration der Hydroxylionen während des Versuches praktisch konstant bleibt.

Mit Hilfe des Filmdruckes und der Oberflächenpotentiale konnten die Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt werden. Sie sind sehr empfindlich auf Aenderungen der Molekülorientierung und gegenüber den Reaktionsprodukten, wenn diese im Film verbleiben. Ein Maß für den Einfluß der Filmstruktur auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bildet der sog. »sterische Faktor«:

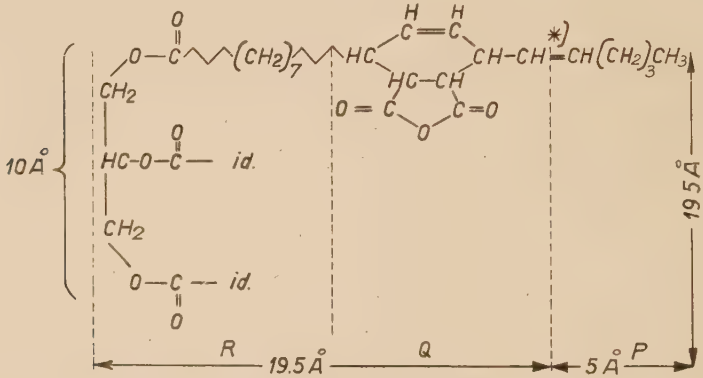
$$p = \frac{\text{beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{berechnete Reaktionsgeschwindigkeit}}$$

Am markantesten war der Einfluß der Orientierung in Aethylpalmitatfilmen. Es wurde gefunden, daß die Geschwindigkeitskonstante des

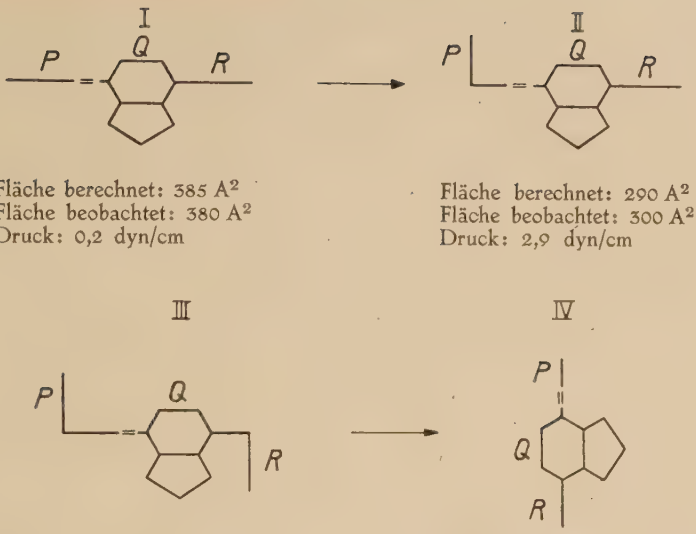
kondensierten Filmes nur etwa $^1/_8$ derjenigen des expandierten Filmes war. Dieser Einfluß wurde einer Schicht zugeschrieben, die aus den kurzen Aethylresten gebildet wurde, und die die Estergruppe vor dem Angriff durch die Hydroxylionen schützten. Methylpalmitat hatte dann wieder eine etwas größere Geschwindigkeitskonstante als Aethylpalmitat, da ja die schützende Schicht auch weniger dick ist.

b) Autoxydation in trocknenden Oelen (46).

Zur Untersuchung des Mechanismus der Autoxydation wurde Maleinanhydrid-β-Elaeostearin verwendet. Ich gebe nachstehend die Strukturformel mit den verschiedenen Abständen.



Dieses Oel spreitet auf n/100 Schwefelsäure oder Salzsäure und bildet Monoschichten, die aber bald zusammenbrechen, infolge Autoxydation und Polymerisation. Die Autoxydation erfolgt an der Doppelbindung, die vom Glycerinrest entfernt ist (mit * bezeichnet). Der Mechanismus des »Trocknens« der Monoschichten auf wässerigem Substrat wurde mittels der Bestimmung des Oberflächendruckes und des Potentials der Phasengrenze untersucht. Es wurden Beweise erbracht, daß zuerst ein unstabiles Peroxyd gebildet wird, das entweder direkt polymerisiert, oder in ein stabileres Isomeres übergeht, welches weiter polymerisieren kann. Das Zusammendrücken bewirkt einen bemerkbaren Rückgang der Oxydationsgeschwindigkeit. Beim Zusammendrücken der Ketten kann das Molekül (infolge der freien Drehbarkeit) folgende Zustände haben:



Fläche berechnet: 385 A^2
Fläche beobachtet: 380 A^2
Druck: 0,2 dyn/cm

Fläche berechnet: 290 A^2
Fläche beobachtet: 300 A^2
Druck: 2,9 dyn/cm

Diese Lage entspricht keinem scharf definierten Punkt auf der π-σ-Kurve

Moleküllage beim Zusammenbruch des Filmes

Fig. 9.

Im Falle IV verläßt die Doppelbindung die Wasseroberfläche und ein markierter Abfall in der Reaktionsgeschwindigkeit ist zu beobachten.

Derselbe Rückgang bei Druckzunahme ist auch festgestellt worden für die Oxydationsgeschwindigkeit von Oelsäure auf einer Lösung von Kaliumpermanganat. Bei diesem Reaktionsmechanismus ist es klar, daß der Druck die Doppelbindung vom Oxydationsmittel entfernt. Der Mechanismus der Autoxydation, d. h. die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch Kompression, ist weniger offensichtlich. Doch spielt die Zusammensetzung des Substrates (p_H und Metallionen) eine große Rolle, so daß es klar ist, daß der Mechanismus der Autoxydation an die Phasengrenze gebunden ist.

c) Laktonbildung in monomolekularen Schichten.

Von den drei hier aufgeführten Fällen zeigt der nachfolgende am eindrücklichsten den Unterschied in der Reaktionsweise von Mono-

schichten, denn die Reaktion kann mit der in gewöhnlicher Lösung verglichen werden.

Als Versuchssubstanz verwendeten *Kögl* und *Havinga* (47) γ-Oxystearinsäure und ω-Oxyaethyl-Stearylmalonsäure. Die Untersuchungen erfolgten teilweise mit Hilfe der physikalischen Methoden (Veränderung der Filmoberfläche bei konstantem Druck, Oberflächenpotential); überdies können die Reaktionsprodukte auch durch Schmelzpunkte und Titration in verdünntem Alkohol charakterisiert werden.

Die ersten Versuche wurden mit γ-Oxystearinsäure gemacht. Auf 0,01 m Salzsäure ist die Laktonbildung nur sehr langsam. Ist der Gehalt des Substrates an Salzsäure größer (½—1 m), so ist die Reaktion rascherverlaufend und meßbar. Das Reaktionsprodukt besteht in diesem Fall fast aus reinem Lakton, wie die Flächenbeanspruchung (sie ist für das Lakton größer als für die Oxysäure) zeigt, und das abgeschöpfte Produkt wies fast den reinen Schmelzpunkt des Laktons auf.

Hernach wurden dieselben Versuche auch mit der ω-Oxyaethyl-Stearylmalonsäure vorgenommen. Ueberraschenderweise verläuft bei dieser Säure die Laktonbildung viel rascher, selbst auf schwach sauren Substraten. Die Laktonisierung der ω-Oxyaethyl-Stearylmalonsäure ist zum Beispiel bei $p_H = 4$ ebenso rasch wie bei $p_H = 0$ für γ-Oxystearinsäure.

Vergleichende Versuche über Laktonbildung in gewöhnlicher Lösung ergeben, daß ω-Oxyaethyl-Stearylmalonsäure in monomolekularer Schicht etwa 10^3 bis 10^4 mal so schnell laktonisiert als in Lösung bei gleichen p_H-Werten. Zur Erklärung der Verhältnisse ist zunächst darauf hinzuweisen, daß die H^+-Ionenkonzentration in der Nähe der »Wand« von —COO^--Gruppen größer sein wird, als in den tieferen Schichten des Substrates. Dieser p_H-Unterschied macht wohl die größere Laktonisierungsgeschwindigkeit in Monoschichten verständlich, gibt aber keine Erklärung für das verschiedene Verhalten der γ-Oxystearinsäure und der ω-Oxyaethyl-Stearylmalonsäure. Wenn man aber bedenkt, daß die γ-Oxystearinsäure als kondensierter Film der Laktonbildung hindernd im Wege steht, da das Lakton zu seiner Bildung zu wenig Platz hat, während bei der ω-Oxyaethyl-Stearylmalonsäure die sterischen Verhältnisse geradezu günstig sind, so wird der Unterschied in der Laktonisierungsgeschwindigkeit verständlich. Die Karboxylgruppen und Alkoholgruppen sind im Film nahe beieinander an die

Wasseroberfläche gebunden, während ihr Abstand in homogener Lösung doch etwas größer sein dürfte.

7. Vergleich der Struktur der kondensierten Fettsäurefilme mit der von Kristallen.

Die Struktur der kristallisierten Fettsäuren ist heute so gut wie ganz aufgeklärt. Die Untersuchungen können kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Die Fettsäuren kristallisieren im monoklinen System. Es treten verschiedene Modifikationen auf, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Kohlenstoffketten (c-Achse) verschieden stark geneigt auf der 001-Ebene stehen. Die zwei häufigst vorkommenden Raumgruppen sind:

$$C_{2h}^{4} \text{ und } C_{2h}^{5}.$$

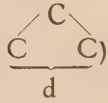
Die Filme der Fettsäuren lassen sich mit Elektronenstrahlen gut untersuchen. *De Wael* und *Havinga* (48) arbeiteten nach zwei verschiedenen Methoden.

1. Durchstrahlungsmethode. Das Elektronenbündel durchstrahlt den Film, der auf ein dünnes Goldblättchen oder Nitrocellulosehäutchen übertragen wurde; das Strahlenbündel durchsetzt den Film senkrecht zur Trägerfläche.

Die einfachen Fettsäuren (auch einfache funktionelle Derivate und Substitutionsprodukte) nebst den Fettalkoholen geben immer eine hexagonale Anordnung in kondensierten Filmen, die je nach Art der Moleküle mono- oder polykristallin ist.

Diese hexagonale Anordnung der filmbildenden Substanz entspricht der Struktur eines Kristalles gerade unterhalb des Schmelzpunktes. Es gelang zu zeigen (49), daß Stearylalkohol, auf 5 Grad unter den Schmelzpunkt erwärmt, in eine hexagonale Modifikation übergeht, die genau gleiche Durchstrahlungsdiagramme liefert wie Monoschichten.. Diese Allotropie ist an Kohlenwasserstoffen zuerst entdeckt worden (50).

2. Reflexionsmethode. Ein Bündel schneller Elektronen läßt man streifend auf einen Film fallen, der auf ein Platinblech übertragen wurde.

Es resultieren unscharfe Banden, die der reflektierenden Ebene parallel sind. Daraus berechnet sich die Identitätsperiode (geradliniger Abstand von  d = 2,6 Å, was mit dem aus andern Werten berechneten von 2,52 Å innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt.

Die Banden sind deshalb unscharf, weil man annehmen muß, daß die Elektronen nicht weit in den Film eindringen, denn bei 40 KV-Elektronen ist noch nichts von einem Beugungsbild der Platinunterlage zu bemerken. Ferner muß man aus den Reflektionsdiagrammen schließen, daß die Moleküle, trotz des »kristallinen« Aufbaues, ziemlich intensiven Wärmebewegungen unterworfen sind.

III. EXPERIMENTELLER TEIL.

1. Versuche über das Eindringen von Brom zwischen Paraffinketten.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche dienten zur Orientierung über die Geschwindigkeit, mit der gasförmiges Brom durch verschiedene Substanzen zu diffundieren vermag.

Das Ziel war, die Absperrfähigkeit dünner Paraffinscheibchen gegen gasförmiges Brom zu prüfen. Unser Gedankengang war der: Paraffin besitzt in erster Annäherung ein ähnliches Kristallgitter wie etwa Stearinsäure, die Monoschichten bildet. Falls Paraffin Brom nicht hindurchtreten läßt, so ist die Möglichkeit vorhanden, daß auch Monoschichten dem Brom widerstehen können. Es zeigt sich bald, daß Paraffin als Versuchssubstanz nicht geeignet ist. Es bildet mit gesättigtem Bromdampf eine Lösung niedrigeren Dampfdruckes. Daraufhin ließen wir Bromdampf auf kristallisierte Stearinsäure einwirken. Die Ergebnisse waren erfreulicher. Stearinsäure bildet selbst mit gesättigtem Bromdampf keine Lösung. Brom wird von den Kristallaggregaten wahrscheinlich kapillaraktiv aufgenommen; beim Stehen an der Luft wird es wieder vollständig abgegeben. Mikroskopische Betrachtung läßt keine Veränderung an den Kristallen erkennen. Unsere Schlußfolgerung war: Brom vermag nicht merklich zwischen die Moleküle des Kristallgefüges einzudringen. Wie weit sich diese Feststellung auf molekulare Filme übertragen läßt, die ein metastabiles System bilden, ließ sich nicht voraussehen.

2. Methodisches zur Herstellung der Monoschichten.

Die Methoden zur Herstellung monomelkularer Schichten in kondensierter Form* finden sich in der Literatur beschrieben; besonders

* Es können nur Filme in kondensierter Form, das heißt solche, die in der mesomorphen Phase vorliegen, auf feste Träger übertragen werden.

wertvoll sind die Angaben von *Langmuir* (51) und von *Blodgett* (52). Nach diesen Angaben wurden die nötigen Apparate gebaut und für unsere Zwecke modifiziert.

Als Gefäß zur Aufnahme des Wassers, auf dessen Oberfläche gespreitet werden soll, wählten wir einen metallenen Trog aus rostfreiem Stahl (30×15×10 cm). Oben ist ein verchromtes Rähmchen aufgesetzt. Das zur Herstellung des Troges verwendete Material befriedigte für die vorliegenden Versuche. Für physikalische Messungen ($\sigma\pi$-Diagramme, Viskositätsmessungen etc.) müßte ein Behälter aus anderem Material verwendet werden. Die ganze Inenfläche des Troges ist mit einer ganz dünnen Eisenstearatschicht überzogen (42). Diese Schicht ist sowohl hydrophob, wie auch oleophob. Diese letztgenannte Eigenschaft ist von großem Vorteil bei der Reinigung. Sie wird so vorgenommen, daß die ganze Innenfläche mit einem Wasserdampfstrahl abgespült wird. Oel und andere Verunreinigungen werden emulgiert und fortgespült.

Zum Spreiten der Filme diente Wasser, das aus einer ganz aus Duranglas bestehenden Apparatur destilliert und in einer Flasche aus Jenaerglas aufbewahrt wurde. Erst kurz vor dem Herstellen des Filmes füllte man das Wasser in den Trog ein, weil das Alter des Wassers in den Metalltrögen eine große Rolle spielt; die Metallionen diffundieren an den Film und werden von diesem festgehalten. Dasselbe Wasser wurde immer nur einmal zum Spreiten verwendet.

Die Reinigung der Wasseroberfläche von oberflächenaktiven Substanzen und Staub geschieht ganz einfach durch Abstreifen. Mit einem Glaslineal, das ebenfalls mit einer Eisenstearatschicht überzogen ist, fährt man von einem Trogende zum andern. Die Verunreinigungen werden vor dem Glaslineal hergestoßen und sammeln sich zwischen dem Trogende und dem Lineal an. Diese Manipulation des Abstreifens muß meistens mehrere Male ausgeführt werden. Ein neues Lineal wird über die Oberfläche geschoben, bevor man das vorhergehende entfernt hat. Die Reinheit der Oberfläche läßt sich so prüfen, daß ein paraffiniertes Stück Faden, nicht ganz so lang wie der Trog breit ist, auf die Wasseroberfläche gelegt wird. Durch ganz sanftes Blasen bewegt sich der Faden von einem Trogende zum andern. Ist die Oberfläche nicht rein, so macht der Faden etwa 2—3 cm vom Trogende entfernt Halt, da der Druck der Verunreinigungen sich jetzt genügend bemerkbar macht.

Bei genügend reiner Oberfläche kann man darangehen, die gewünschte Substanz in monomolekularer Schicht zu spreiten. Soll der

Film noch auf eine feste Unterlage übertragen werden (Näheres darüber wird noch gesagt), so stellt man geeignete Körper vorher in den Trog, so daß sie vom Wasser ganz bedeckt werden. Nun legt man einen paraffinierten Faden auf die Oberfläche des Wassers derart, daß der Faden, der mit zwei Klämmerchen in der Mitte der längeren Seiten des Troges festgemacht wurde, erstens mit dem Wasser überall in Berührung kommt und zweitens in gespannter Form an eine Hälfte des Trogumfanges sich anlegen kann.

Auf eine Seite des Fadens gibt man tropfenweise eine sehr verdünnte Lösung (50 mg Substanz auf 100 g Lösungsmittel). Die Tropfenzahl muß so gewählt werden, daß die darin aufgelöste Substanzmenge in monomolekulare Schicht gespreitet bei dichter Belegung die vorhandene Fläche fast ganz bedekt. Die Tropfen zerfließen und senden zugleich den Film aus*. Der Faden wird gespannt. Das Lösungsmittel verdunstet sehr rasch und läßt das Filmmaterial auf der Oberfläche des Wassers zurück. Diese monomolekulare Lage bildet noch keine zusammenhängende, schön geordnete Schicht. Der Film ist als zweidimensionale, flüssige Phase anwesend.

Gibt man auf die andere Seite des Fadens einen Tropfen Oelsäure, so breitet sich von diesem ebenfalls ein Film aus, der den Faden verschiebt und somit den ersten Film zur mesomorphen Phase zusammenpreßt, bis beide Filme unter demselben Druck stehen, der gleich ist dem Filmdruck der Oelsäure im Gleichgewicht mit der Linse.

Für unsere Untersuchung haben wir als filmbildende Substanz Dokosanol gewählt. Dokosanol ist ein geradkettiger, gesättigter Alkohol von der Formel $CH_3(CH_2)_{20}CH_2OH$. Der Alkohol wurde aus Behensäure durch Reduktion gewonnen**.

Die Wahl eines Alkohols als Versuchssubstanz hat hauptsächlich zwei Gründe: 1. In Fig. 4 ist ersichtlich, daß Dokosanol von den angegebenen Substanzen die Verdampfung von Wasser am meisten verhindert; unter einem seitlichen Druck von 30 dyn/cm beträgt die Ver-

* Die Tropfen zerfließen umso langsamer, je mehr Film schon auf der Oberfläche ist. Bei dichter Bedeckung bleiben die Tropfen sogar als Linsen liegen, wo sie langsam verdunsten.

** Die Reduktion der Behensäure zum Dokosanol wurde von Prof. Dr. *W. Enz*, St. Gallen, ausgeführt nach einem von ihm verbesserten Verfahren der Reduktion des Säureesters mit Na und Alkohol.

Ich möchte an dieser Stelle für sein Entgegenkommen bestens danken.

dampfung etwa noch 15 % gegenüber der reinen Wasseroberfläche. Die Moleküle sind d i c h t gepackt.

2. Filme der Alkohole sind allgemein viel stabiler als solche aus Fettsäuren (53) oder Estern. Fettsäurefilme unter dem erwähnten Druck von 30 dyn sind nur auf alkalischem Wasser, das Schwermetallionen (mehrwertige) enthalten muß, stabil; unter diesen Umständen bilden die Fettsäuren Seifen. Der Metallgehalt der Seifenfilme bildet für die späteren Untersuchungen sehr große Schwierigkeiten.

Dokosanol bietet also zwei Vorteile: erstens größere Stabilität, zweitens größere Dichtigkeit bei dem Drucke, den die Oelsäure zu liefern vermag (ca. 30 dyn/cm).

Als Lösungsmittel für Dokosanol ist Benzol geeignet, das sehr rein muß und keine oberflächenaktiven Stoffe enthalten darf. Zur Reinigung wurde das Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis die Verfärbung nur noch gering war und sich kein Thiophen nachweisen ließ. Dann wurde mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Zuletzt wurde das Benzol aus einem Glasschliff destilliert.

Mit einem Film, der auf der Wasseroberfläche schwimmt, läßt sich nur schwer präparativ arbeiten. Deshalb wird der Film auf eine feste Unterlage übertragen. Die Methode ist von *Blodgett* (52) ausgearbeitet worden. Wird z. B. ein Objektträger von unter durch die Monoschicht hindurchgezogen, so heftet sich der Film auf beiden Seiten an, und zwar so, daß die wasseraffine Gruppe dem Glase zugekehrt ist. Der Oeltropfen auf der andern Seite des Fadens sendet in dem Maße, wie es der herausgezogenen Filmfläche entspricht, selbst wieder einen Film aus, so daß immer derselbe Gleichgewichtsdruck herrscht. Das Herausziehen des Objektträgers muß langsam und ohne Rückwärtsbewegung vor sich gehen. Dies ist leicht zu erreichen mit einer kleinen Hebevorrichtung, die wir aus Meccanobestandteilen bauten (siehe Fig. 10).

Das langsame Herausziehen (ca. 10 cm/min.) ist deshalb erforderlich, weil bei zu großer Hubgeschwindigkeit Risse im Film entstehen. Die Rückwärtsbewegung ist deshalb ungünstig, weil auch bei der Abwärtsbewegung der Film an der Unterlage haftet, wobei jetzt der wasseraffine Teil der Filmschicht nach außen steht. Damit die Belegung möglichst einheitlich wird, verwenden wir als Träger der Filme Glassylinder aus Glasrohr, das unten und oben zugeschmolzen ist. Der Film kann beim Uebertragen auf die Glaszylinder besser um diese herumfließen als

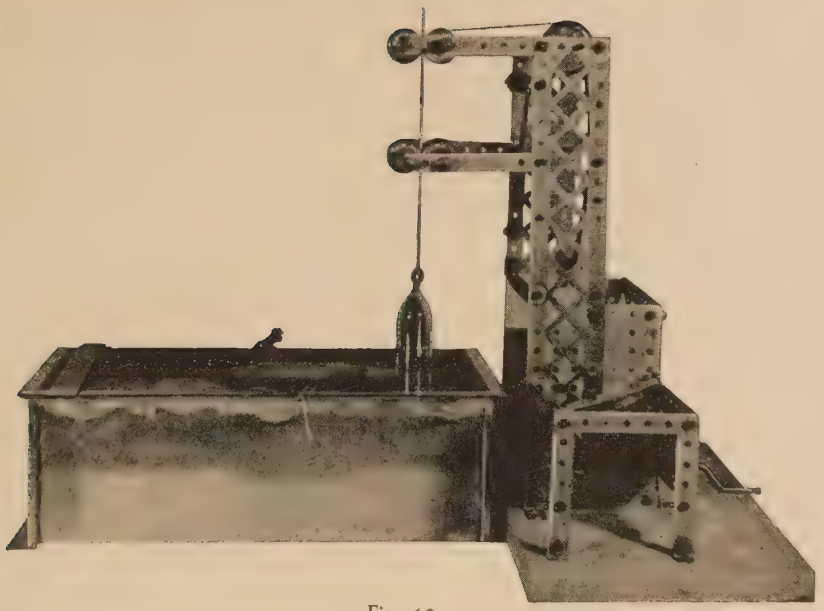


Fig. 10.

etwa um Objektträger. Die Zylinder besitzen oben eine Oese zur Befestigung an der Hebevorrichtung.

Alle Glasgegenstände (Glaszylinder, Haken etc.) werden vor Gebrauch mit Chromschwefelsäure vollständig von Fett befreit und mit destilliertem Wasser gespült.

Die ganze Apparatur der Fig. 10 ist von einem Zellophankasten gedeckt, um Verschmutzungen aus der Atmosphäre (Staub, Rauch) fernzuhalten.

3. Weiterverarbeitung der auf die Glaszylinder übertragenen Schichten.

Nach den Methoden, wie sie im vorliegenden Teil beschrieben wurden, stellten wir monomolekulare Schichten her und übertrugen sie auf die erwähnten Glaszylinder.

Es ist vielleicht nicht unnötig kurz zu erwähnen, wie viel Substanz bei monomolekularen Schichten pro cm^2 vorhanden ist. Durch Messung

der Fläche, die von einer bestimmten Substanzmenge monomolekular und dicht bedeckt wird, läßt sich die Flächenbeanspruchung pro 1 Molekül bestimmen (8) (54). Für Dokosanol und viele ähnlich gebaute Substanzen beträgt die Fläche pro Molekül ziemlich genau 20 Å^2. Auf 1 cm^2 sind demnach

$$\frac{10^{16}\ \text{Å}^2}{20\ \text{Å}^2} = 0{,}05 \cdot 10^{16}\ \text{Moleküle}$$

Gewicht dieser Moleküle: $\frac{\text{Molgewicht} \cdot \text{Anzahl pro cm}^2}{\text{Loschmidt'sche Zahl}} =$

$$= \frac{326{,}36 \cdot 0{,}05 \cdot 10^{16}}{6{,}06 \cdot 10^{23}} = 2{,}74 \cdot 10^{-7}\text{g} = \underline{0{,}27\ \gamma}$$

Die Oberfläche der Glaszylinder, die mit Monoschichten belegt werden, beträgt 62 cm^2. Darauf befinden sich demnach rund 25 γ (1 γ = 10^{-3} mg) Dokosanol, das ist $^1/_{40}$ mg. Es war der schwierigste Teil dieser Arbeit mit so kleinen Mengen präparativ zu arbeiten, und die Methoden zu finden war fast das Hauptproblem. Ein Ausweg bestand freilich darin, daß man nicht mit der Menge Filmmaterials, wie es sich auf der Oberfläche einiger Glaszylinder befindet, sondern mit einem Hundertfachen davon gearbeitet hätte. *Kögl* hat einen Apparat konstruiert und beschrieben (55), mit dem es möglich ist, in nützlicher Frist soviel Filmmaterial zu gewinnen, daß man mit gewöhnlichen, mikrochemischen Methoden arbeiten könnte. Der Kögl'sche Apparat arbeitet kontinuierlich. Eine kleine Aenderung am Apparat hätte ihn brauchbar gemacht für unsere Zwecke. Statt der Spule, auf die der Film aufgewickelt wird, wäre ein zusammenhängendes Band zu montieren. Den mit dem Film bedeckten Teil des Bandes könnte man durch eine Reaktionskammer führen, dann durch eine Extraktionseinrichtung (durch gestrichelte Linien angedeutet) und schließlich zurück in den Filmtrog.

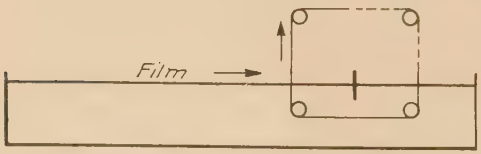


Fig. 11.

Die Spule ist nicht anwendbar darum, weil gerade die nach außen stehenden CH_3-Gruppen nach einer Umdrehung von einer neuen Filmschicht bedeckt werden. Diese Apparatur ist aber zu kostspielig für unsere Verhältnisse. So mußten wir uns entschließen, gleichsam als Zwischenaufgabe, Methoden und Apparate zu schaffen, die es uns er-

möglichen, kleinste Substanzmengen handhaben zu können, ohne daß sie uns in den Händen zerrinnen.

4. Apparat zum Sammeln der Filme.

Es scheint, daß der entwickelte Apparat in der Praxis, wenn gleichartige Probleme gestellt werden, Verwendung finden wird. Wir kommen an geeigneter Stelle nochmals darauf zurück.

Die Aufgabe, welche zu lösen war, bestand darin, die auf eine große Oberfläche verteilte Substanz zu sammeln. Verschiedene Versuche führten schließlich zu einer brauchbaren Methode.

Erste Aufgabe ist es, die Monoschicht von der Unterlage abzuwaschen. Man kann dazu sehr kleine Flüssigkeitsmengen verwenden, wenn das Entfernen des Filmes in Form einer Extraktion vorgenommen wird. Man kommt mit ¼ ccm Flüssigkeit füglich aus.

Als Extraktionsgefäß benützten wir anfangs ein Reagensglas passender Größe, das unten einen warzenförmigen Ansatz besaß zur Aufnahme des Lösungs- bzw. des Extraktionsmittels. Man stellt in das Gefäß den mit einem monomolekularen Film überzogenen Glaszylinder, und führt oben einen kleinen Kühler ein. Durch Erhitzen des unteren Teiles des Reagensglases kommt das Lösungsmittel zum Sieden, kondensiert sich anfänglich am Glaszylinder und wäscht das Filmmaterial herunter, indem vom Kühler die Flüssigkeit auf den Zylinder herabtropft. Die Zeit für eine Exraktion beträgt zwischen 30—40 min. In der Warze sammelt sich das »extrahierte« Material in sehr verdünnter Lösung an (siehe Fig. 13).

Die nächst zu lösende Aufgabe besteht darin, die in dem warzenförmigen Ansatz gesammelte Lösung an einer möglichst kleinen Stelle zu verdunsten. Am Anfang versuchten wir, durch einen kleinen Heber, der auf der längeren Seite zu einer Spitze ausgezogen war, die Lösung aus dem Ansatz zu hebern. An die Ausflußöffnung wurde eine warme Unterlage herangebracht. Auf dieser sollte die austretende Lösung möglichst punktförmig verdampfen, und das Filmmaterial für das Auge wieder sichtbar machen. Trotz verschiedener Versuchsanordnung (Glas, Metall als Unterlage, Durchflußgeschwindigkeit und Temperatur variiert), gelang es nicht zu verhindern, daß der ausfließende Tropfen sich immer zu sehr ausbreitete. Es war nicht möglich, den Durchmesser des Flüssig-

keitstropfens auf der Unterlage kleiner als ½ cm zu machen. Nach vielen vergeblichen Versuchen in der erwähnten Richtung fanden wir folgende befriedigende Lösung: Das Hebersystem wurde beibehalten, aber statt die Tropfen auf eine Unterlage zu bringen, ließen wir sie frei an der Spitze hängen. Die Verdampfung wird so reguliert, daß der Tropfen nicht abfällt.

Es war erwünscht, die Verdampfungsgeschwindigkeit möglichst groß zu nehmen. Um dies zu erreichen, wurde ein Luftstrahl gegen den Tropfen gerichtet. Die Sättigung an Lösungsmitteldampf wurde dadurch vermieden. Diese Einrichtung war in zwei Hinsichten unbefriedigend: erstens wegen der Gefahr, daß der Tropfen weggeblasen würde, zweitens wegen der zu großen Verschmutzung durch Staub und andere Verunreinigungen aus der Atmosphäre.

Nach diesen Vorversuchen, die sich als unzulänglich erwiesen hatten, kamen wir auf eine brauchbare Methode, zu der eine Apparatur entwickelt wurde, die es erlaubt, die kleinen Substanzmengen von Bruchteilen von mg in Bereiche zu bringen, die sie für das Auge sichtbar machen. Die Apparatur wird durch nachfolgende Figur Nr. 12 gezeigt.

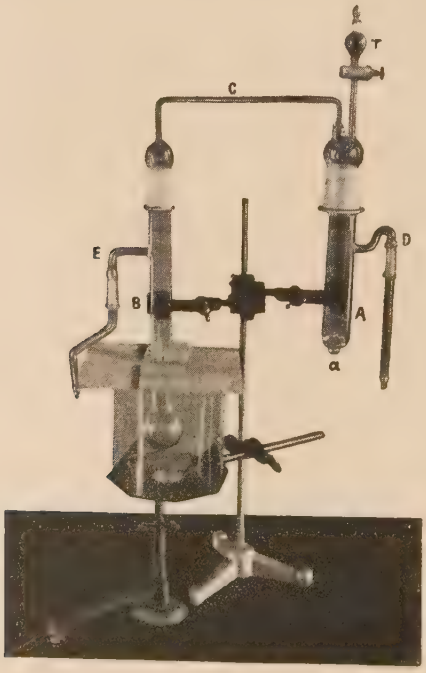


Fig. 12.

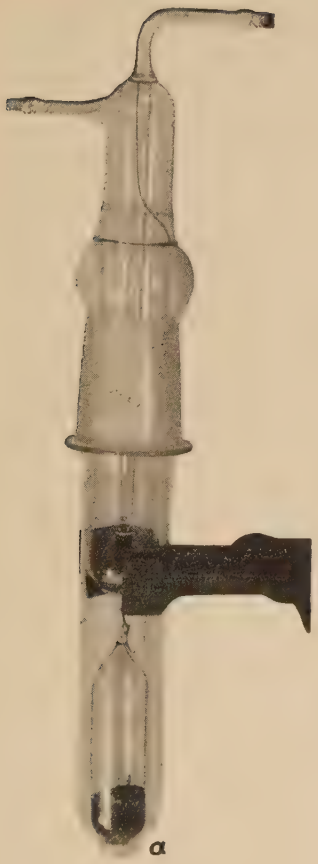


Fig. 13.
Anordnung zur
Extraktion der Glaszylinder

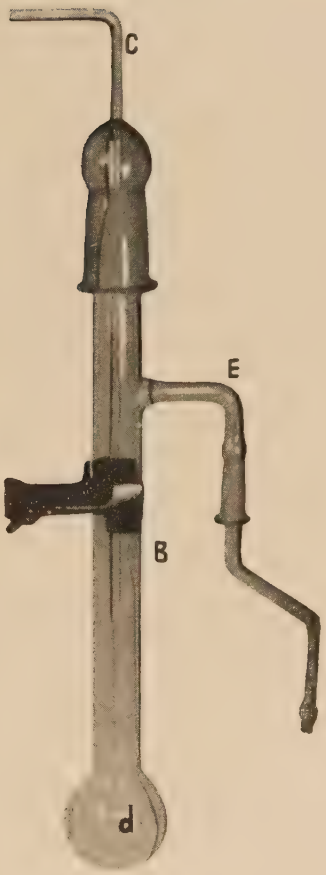


Fig. 14.
Verdampfungssystem B
mit Spitze d

Wir unterscheigen 3 Hauptteile: A = Extraktionsgefäß, B = Verdampfungsgefäß, C = Verbindungsstück aus Kapillarrohr mit Spitze d. Die Schliffe sind so gekehrt, wie aus der Figur ersichtlich ist, daß sie Schutz bieten vor niederfallendem Staub. Sie sind nicht gefettet.

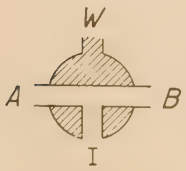
Die Apparatur ist in einer Doppelklammer befestigt und ist um eine Achse drehbar, die senkrecht zur Bildebene steht. Diese Einrichtung dient dazu, eine Feinregulierung der durchfließenden Lösungsmenge durch Variation der Höhendifferenz zwischen a und d zu erreichen.

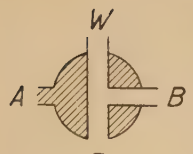
Ueber die Spitze d werden unten genauere Angaben gemacht. Es kann geschehen, daß die feine Kapillarspitze abbricht. Wenn das abgebrochene Stück den Schenkel in C nicht zu stark verkürzt, daß er noch unterhalb der Oeffnung in a liegt, so schadet das nichts. Andernfalls muß eine neue Spitze ausgezogen werden. Das Kapillarrohr ist so fein, daß es nicht ohne weiteres erwärmt und gezogen werden kann; meistens fällt die Kapillare zusammen. Es ist deshalb erforderlich, die Kapillare ein wenig aufzublasen und diese Stelle auf die gewünschte Feinheit und Länge zu ziehen. Dabei ist große Vorsicht nötig wegen der unhandlichen Form des Verbindungsstückes. Zur gleichmäßigen Erwärmung der Kapillare nimmt man am besten 2 Gebläselampen, die gegeneinander brennen. So kommt man um das gefährliche Wenden des Verbindungsstückes herum. Die Dimensionen der Kapillare sind in den folgenden Grenzen zu halten: Der innere Durchmesser soll etwa 0,01 cm betragen, der äußere Durchmesser etwa 0,03 cm. Die Wandstärke wird ca. 0,012 cm.

An die seitlichen Ansätze D und E werden vermittelst Glasröhren mit Schliffen Gummischläuche angesetzt, die sich in einem Dreiweghahn vereinigen und weiter mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung stehen. Zwischen dem Dreiweghahn und dem Gefäß A ist außerdem ein Glashahn mit Rille im Kücken eingebaut. Es dient zur Erzeugung eines Druckunterschiedes zwischen den Gefäßen A und B. Das Vakuum im Verdampfungssystem B ist meistens etwa 20 Tor, im Gefäß A ist der Druck einige mm größer, ca. 25 Tor.

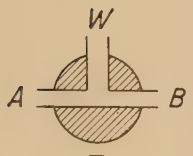
Arbeitsvorschriften.

Wir beschreiben jetzt, wie der Apparat in Betrieb gesetzt wird: Zuerst erwärmen wir das Verdampfersystem in einem Luftbad (durchsichtige Luftbäder sind hier unbedingt erforderlich, damit die Vorgänge im Verdampfungssystem gut beobachtet werden können) auf die gewünschte Temperatur, die, je nach Lösungsmittel, zwischen 40—100° C liegen dürfte. Der Dreiweghahn ist so gestellt (I), daß die Oeffnung gegen die Wasserstrahlpumpe geschlossen ist, die Gefäße A und B miteinander in Verbindung und unter dem-





II



III

selben Luftdruck stehen. Der Hahn am Tropftrichter T muß geschlossen sein. Nun wird die Wasserstrahlpumpe in Funktion gesetzt. Der Dreiweghahn wird so gestellt (II), daß ein Unterdruck im Verdampfersystem entsteht. Dadurch wird die Lösung aus dem Ansatz a hochgezogen, tritt bald an der Spitze d aus und bildet dort einen kleinen, hängenden Tropfen. Sobald dieser gebildet ist, dreht man den Dreiweghahn so (III), daß auch das Gefäß A evakuiert wird. Der Nachfluß erfolgt jetzt, da in A und B derselbe Druck ist, nur noch auf Grund der Höhendifferenz der Flüssigkeitssäulen in A und B. Die Nachlieferung von Lösung einzig durch die Heberwirkung ist infolge der großen Reibung in der engen Kapillare zu gering und muß durch einen kleinen Druckunterschied zwischen A und B gefördert werden. Deshalb haben wir den erwähnten Hahn zwischen Dreiweghahn und Extraktionsgefäß A eingeschaltet. Wir können durch Drosselung dieses Hahns die abgesaugte Dampfmenge verringern, wodurch der Druck in A etwa ansteigt. Der Druckunterschied muß so eingestellt werden, daß für gegebene Höhendifferenz der Flüssigkeitssäulen, für gegebene Temperatur und bestimmten Unterdruck im Verdampfungssystem C (damit auch bestimmte Wärmeübertragung auf den verdampfenden Tropfen), die nachfließende Lösung pro Zeiteinheit gleich ist der Menge des verdampften Lösungsmittels. Der Tropfen bleibt gleich groß und fällt somit nicht ab, noch trocknet er ganz ein. Die Einstellung des Hahns erfordert etwa 10 min. bei genügend Erfahrung, während welcher Zeit der Tropfen in seiner Größe genau beobachtet werden muß und das Zuviel oder Zuwenig der nachfließenden Lösung durch entsprechende Einstellung des Hahns korrigiert werden müssen. Dann kann das Verdampfen sich selbst überlassen werden, vorausgesetzt, daß die Temperatur des Wärmebades und die Leistung der Wasserstrahlpumpe keinen größeren Schwankungen unterworfen sind. Die Temperatur darf $\pm 2^0$, der Druck etwa ± 2 Tor variieren.

Die Verdampfung erfolgt einzig von der Tropfenoberfläche aus; die verdampfende Menge ist deshalb von der Tropfengröße abhängig. Kleine Unregelmäßigkeiten des Nachflusses werden durch diese Abhängigkeit ausgeglichen. Fließt etwas zu wenig, so wird der Tropfen kleiner, da-

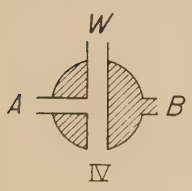
durch aber auch die verdampfende Menge. Der Tropfen verschwindet also nicht ganz. Umgekehrt ist es, wenn etwas zu viel nachfließt.

Im Extraktionsgefäß selbst wird der mit dem Film belegte Glaszylinder durch ein geeignetes Lösungsmittel von der Molekülenschicht befreit (Anordnung wie in der Photo links auf Seite 57). Die Extraktion entfernt die Monoschicht bei einstündiger Extraktionsdauer quantitativ. Das Lösungsmittel muß folgenden Forderungen genügen: Es muß die Monoschicht gut von der Unterlage lösen, d. h. es muß selber oberflächenaktiv sein; seine Verdampfungswärme sollte möglichst klein sein, damit die Verdampfung, trotz der schlechten Wärmezufuhr im Vakuum, genügend rasch ist. Die Verdampfungswärme sollte pro 1 Gramm Substanz nicht größer als 160 cal. sein. Die Siedetemperatur des Lösungsmittels muß so gewählt werden, daß der Siedepunkt bei dem angewandten Vakuum im Gefäß A noch etwas höher liegt als die Raumtemperatur. Sonst kann die gesammelte Filmsubstanz durch Verspritzen bei Siedestößen teilweise verloren gehen. Wenn erforderlich, kann man den Ansatz a kühlen. Schließlich soll der Schmelzpunkt des Lösungsmittels jedenfalls tief liegen. Wegen des Vakuums ist die Wärmeleitung von außen schlecht. Der verdampfende Tropfen kühlt sich ab, und die Temperatur kann so tief fallen, daß der Tropfen erstarrt. Wir können diese Erscheinung durch ein Beispiel bestätigen. Als wir nämlich einmal Benzol (Fp. $= 5^0$ C) als Lösungsmittel ausprobierten, wurde der Tropfen an der Kapillarspitze immer fest und verhinderte den weiteren Nachfluß der Lösung.

Die Durchflußgeschwindigkeit durch die Kapillare beim Sammeln auf der Spitze wird oft plötzlich zu groß. Das Regulieren am Hahn bleibt erfolglos. Die Ursachen sind folgende: In der Kapillare ist irgendwo eine Stelle (Schmutzkörnchen oder dgl.), wo der Flüssigkeitsfaden reißt. Der Dampf drückt, weil beidseitig der Kapillarenden Vacuum angesetzt ist, die beiden Flüssigkeitssäulen auseinander. An d tritt zuviel Lösung aus. Der Flüssigkeitsfaden kann auch reißen, wenn feine Luftbläschen in der Lösung sind. Behebung dieser Fehler: Im ersten Fall saugt man den ganzen Kapillarinhalt nach a zurück und beginnt von neuem. Tritt das Reißen des Fadens nochmals ein, so bleibt meist nicht viel anderes zu tun übrig, als die Kapillare zu reinigen, indem man reichlich Lösungsmittel durchperlen läßt. Im zweiten Fall entlüftet man vor Beginn des Sammelns die Lösung im Ansatz a, indem man etwa 10 min. lang volles Vacuum ansetzt.

Wenn der Ansatz a fast leer ist, so wird mit Lösungsmittel, das durch den Tropftrichter T einfließt, nachgespült, bis alles Filmmaterial nach der Spitze transportiert ist. Nötigenfalls kann das Lösungsmittel noch zum Sieden erhitzt werden, um Substanz, die an den Wänden hochkriecht, abzulösen.

Zum Abstellen der Apparatur ist eine gewisse Reihenfolge der Manipulationen einzuhalten. Die Heizung wird unterbrochen. Sobald das Gefäß a gerade leer wird und Luft in der Kapillare hochsteigt, dreht man den Hahn mit der Rille ganz auf und stellt den Dreiweghahn so (IV), daß die Wasserstrahlpumpe nur noch mit dem Gefäß A in Verbindung steht. Das Luftbad kann jetzt entfernt werden. Nach ca. 20 sek. ist der Tropfen ganz eingedampft. Das Lösungsmittel in der Kapillare steigt in den Ansatz a zurück. Dann verbindet man die Gefäße A und B miteinander durch Drehen des Dreiweghahnes wie in der ersten Stellung beim Inbetriebsetzen. Jetzt kann man auch die Wasserstrahlpumpe abstellen. Der Unterdruck in den Gefäßen gleicht sich durch kleine Undichtigkeiten in den Schliffen in etwa 20 min. aus.



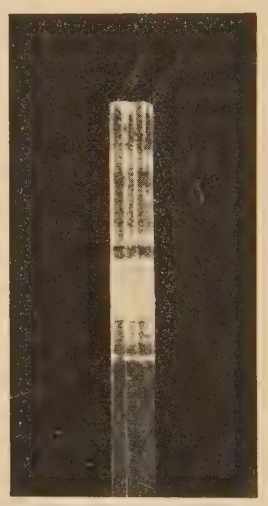
Das Verbindungsstück C besteht aus englumigem Kapillarrohr (ca. 0,1—0,2 mm ⌀). Die Kapillaren müssen so englumig gewählt werden aus folgendem Grund: Die Filmsubstanz hat das Bestreben, sich wieder auf den Oberflächen zu verteilen. Die Berührung der Lösung mit großen Flächen ist zu vermeiden. Im Extraktionsgefäß können wir durch das heiße Lösungsmittel bis zum Schmelzpunkt des Filmaterials gelangen, und dann wird die Monoschicht sicher von den Glaszylindern abgelöst. Bei Raumtemperatur kann Dokosanol an den Glaswänden wieder Monoschichten bilden. Die innere Oberfläche der Kapillare beträgt bei 0,01 cm Durchmesser und 80 cm Länge 2,5 cm^2. Das ist 4 % von der Oberfläche eines Glaszylinders. Es ist zu erwarten, daß 4 % des Filmmaterials, eines belegten Glaszylinders in der Kapillare verteilt, zurückbleiben und nicht auf die Spitze gelangen.

Das Ablösen der Substanz und ihr Uebertragen auf die Kapillarspitze geht relativ rasch. Im Durchschnitt benötigt man 2—3 Stunden, um ½ ccm Lösung einzudampfen. Geht man zum Vergleich zu Makromengen über und arbeitet mit den bekannten Verdampfungsanlagen des Laboratoriums (Kolben und absteigender Kühler), so hat man als Makromenge etwa 1 gr Substanz zu nehmen, die in 20 l Lösungsmittel zu

lösen sind. Diese Lösung entspricht in der Konzentration der von uns auf der Spitze verdunsteten. Bis sie eingedampft ist, verstreicht eine Zeit von ca. 24 Stunden. Unsere beschriebene Methode arbeitet demnach ca. achtmal rascher. Die Zeit könnte durch kleine technische Aenderungen (bessere Wärmeübertragung etc.) noch verkürzt werden.

Das Glas der Apparatur muß, wie unsere Erfahrungen zeigen, von guter Qualität sein (hydrolytisch widerstandsfähig). Alle Teile des oben beschriebenen Aggregates sind aus Jenaer Geräteglas. Gewöhnliches (böhmisches oder thüringisches) Glas wird von verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, zu stark angegriffen und gibt dadurch unbefriedigende Resultate. Wir fügen nachfolgend zwei Photographien bei. Wäh-

Spitze mit Verunreinigung aus 0,5 ccm Propanol schätzungsweise 0,02 γ



Spitze mit Verunreinigung aus 0,5 ccm Eisessig schätzungsweise 0,1 γ

rend des Verdampfens umgibt ein Tropfen des Lösungsmittels (oder der Lösung) das Ende der Kapillare als kleiner Wulst, der etwa 2 mm hoch ist. Das Gelöste wird hauptsächlich am obern Rande des toroidförmigen Flüssigkeitswulstes abgeschieden. Die hellen Stellen auf der Kapillare sind die Orte, wo etwas ausgeschieden wurde. Das reine Glas ergibt fast keine Reflexe. Die Vergrößerung ist, linear gemessen, 17fach. Das Bild links

gibt die Spitze wieder, die aus weniger gutem Glas besteht. Die Verunreinigungen stammen aus der verdunsteten Menge von 0,5 ccm Eisessig her, der durch die Kapillare geflossen ist. Daneben ist das Bild, welches die geringere Verunreinigung aus einem weniger aggressiven Lösungsmittel (Propanol) zeigt. Verwendet man gutes Glas, so geht die Menge der Verunreinigung durch Angriff des Glases von Eisessig auf die Stufe zurück, wie sie das Bild rechts wiedergibt, und Propanol hinterläßt dann noch etwas weniger Verunreinigung.

Bestimmung des Schmelzpunktes.

Das an der Spitze gesammelte Material kann ohne weiteres zur Schmelzpunktbestimmung verwendet werden. Wir verwendeten hierzu folgende einfache Einrichtung: In einem Luft- oder Flüssigkeitsbad wird das Verdampfungssystem B mit der Spitze d langsam erwärmt (s. Fig. 15). Die Temperaturmessung erfolgt mit 2 Thermometern; davon ist eines im Luftbad LB (I), das andere im Innern des Verdampfungssystems B (II). Die Kugel des letzteren hängt unmittelbar neben der Spitze mit dem Filmaterial; an diesen Thermometer liest man die Schmelztemperatur ab. Die Temperatur des äußern Teiles LB soll höchstens 2 Grad höher sein als im Innern des Gefäßes B. Ferner muß die Temperaturerhöhung bloß 1 Grad pro 4—5 min betragen, damit die Wärmeübertragung auf alle Körper gleichmäßig ist und die Gleichgewichtseinstellung der Strahlung für alle Körper zu gleicher Zeit gewährleistet ist. Denn die Wärmekapazität der feinen Spitze ist viel geringer als die der Thermometerkugel. Die Schmelzpunkte können so, wenn die Ausführung sorgfältig erfolgt, auf ½ Grad genau bestimmt werden.

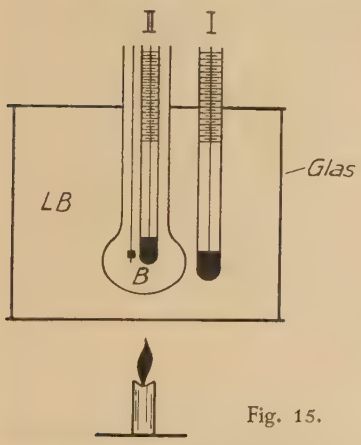


Fig. 15.

Abschätzung der Menge an der Spitze.

Durch Verdampfen verschiedener Volumina einer Lösung bekannten Gehaltes fallen verschiedene Mengen an der Spitze an, die aus dem verwendeten Lösungsvolumen berechnet werden können. Die gesam-

melte Substanz wird mit der Spitze photographiert. So erhalten wir eine Reihe Bildchen, die es gestatten, die Menge anderer Substanzen durch Vergleich mit den Standardbildchen abzuschätzen auf ca. 20 % genau. Die nachstehenden Photographien zeigen eine Serie, bei der Stearinsäure in Quantitäten von 2,5—10 γ an der Spitze angereichert wurde.

reine Spitze

2,5 γ Stearinsäure

5 γ Stearinsäure

10 γ Stearinsäure

Es wird wohl manchmal erwünscht sein, die Substanz an der Spitze quantitativ zu erfassen. Wir haben uns deshalb mit der Herstellung einer Einrichtung befaßt, die diesem Zwecke genügen könnte. Die aus der Lösung anfallende Substanz soll nicht auf der Spitze bleiben, sondern auf eine möglichst leichte Unterlage gebracht werden, die leer und mit Substanz gewogen werden kann.

Das Gewicht der anfallenden Mengen beträgt etwa 10—50 γ. Für so kleine Mengen muß man die entsprechend feinen Waagen* haben. Die Wägung mit derartigen Instrumenten ist bis auf 0,1 γ genau. Die Höchstbelastung von so feinen Waagen beträgt maximal 3 mg.

Fig. 16.

Die Anordnung nach Fig. 16 ist ausprobiert worden. Sie befriedigt noch nicht ganz; doch ist es nach unserer Ansicht möglich, nach diesen Prinzipien zum Ziel zu gelangen, nämlich die Substanz auf das angehängte Röhrchen quantitativ zu übertragen und zu wägen.

Die Kapillare mit der Spitze d wird am Ende umgebogen, und an den Haken kann ein etwa 2 mg schweres Röhrchen, wie es Fig. 16 zeigt, angehängt werden. Die am Kapillarende austretende Lösung fließt sofort durch die obere Oeffnung des angehängten Röhrchens hinab und bildet am untern Ende einen hängenden Tropfen. Glasfäden, statt der Röhrchen, sind kaum zu verwenden, da sich an zu dünnen Stäbchen keine Tropfen genügender Größe bilden können.

Die in Fig. 12 wiedergegebene Apparatur kann von einiger Nützlichkeit sein in der Biologie und in der Gerichtschemie; gerade im letztgenannten Fach wird man oft vor das Problem gestellt, irgend ein kleines Volumen einer sehr verdünnten Lösung zu konzentrieren, so daß das Gelöste auf kleinstem Raume für weitere Untersuchungen (Schmelzpunkt, Identitätsreaktionen etc.) bereitgestellt werden kann. Dies wird mit unserer Apparatur ermöglicht.

* Ueber derartige Waagen vgl. etwa Riesenfeld, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**.131 (1915) oder Steele, Grant. Proc. Roy Soc. London, **A 82**.580.

5. Reinigung der Lösungsmittel und der Apparatur.

Die Methode des Sammelns auf der Spitze ist relativ einfach. Viel schwieriger und zeitraubender ist es, sowohl Apparatur wie auch Lösungsmittel genügend von Verunreinigungen zu befreien. In Serienversuchen wurde folgende Verfahren ausgearbeitet, welche den gestellten Anforderungen genügten.

Die Reinigung der Lösungsmittel Aethyl- und n-Propylalkohol erfolgte durch Destillation aus einer Schliffapparatur unter Verwendung eines Fraktionieraufsatzes. Die Destillationsapparatur war, nach vorheriger Reinigung mit Chromschwefelsäure, vor dem eigentlichen Gebrauch mit Aethyl- bzw. Propylalkoholdampf ausgespült worden. Nach zweimaliger, langsamer Destillation waren die Lösungsmittel meist von genügender Reinheit. Die Lösungsmittel wurden in Flaschen aus Jenaer Glas mit Glasstopfen aufbewahrt. Aus 0,5 ccm des so gereinigten und aufbewahrten Lösungsmittels blieb auf der Spitze ein Rückstand, wie ihn Bild 2 Seite 62 zeigt. Es ist schätzungsweise $^2/_{100}$ γ. Wenn diese Verunreinigungen nur aus dem Lösungsmittel stammen, entsprechen sie einem Gehalt von ca. 0,00004 $^0/_{00}$, also 1 mg auf 25 kg.

Die Lösungsmittel enthalten, nach längerem Aufbewahren unter Staubabschluß, etwas mehr nichtflüchtige Bestandteile; sie wurden vor der Verwendung jeweils erneut destilliert.

Die Reinigung der Apparatur wird, wie viele Versuche ergaben, am zweckmäßigsten auf folgende Weise vorgenommen: zur Entfernung des gröbsten Schmutzes wurde die ganze Apparatur mit einem warmen Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure gereinigt. Nach dem Säurebad wurde alles gründlich mit heißem destilliertem Wasser gespült. Darauf wird das Extraktionsgefäß A und die Hebervorrichtung C zusammengesetzt und mit fettfreiem Aethylalkohol (Reinigung wie oben beschrieben) fünfmal gespült. Den größeren Teil des Alkohols gießt man durch den seitlichen Ansatz aus; den Rest saugt man durch die Kapillare ab, um auch diese zu reinigen. Schließlich wird noch mit Lösungsmittel, wie es für die Extraktion gebraucht wird, gleicherweise 4—5 mal gespült und durch die Kapillare abgesogen. Das letzte halbe ccm Lösungsmittel wird auf der Spitze verdampft. Ist der Rückstand an der Spitze genügend gering (siehe Photo S. 62), so ist der Apparat für einen Versuch bereit. Er wird nur noch kurz geöffnet, um

die belegten Glaszylinder zur Extraktion hineinzustellen und herauszunehmen. Der Reinheitszustand des Apparates kann so längere Zeit erhalten bleiben.

Reinheit des Filmmaterials beim Spreiten, Uebertragen auf den Glaszylinder und die Spitze.

Es war unsere Absicht, die Halogenierung des Filmmaterials mit Hilfe des Schmelzpunktes zu prüfen; dabei ist natürlich Voraussetzung, daß das Ausgangsprodukt rein ist und durch die erwähnten Operationen den ursprünglichen Reinheitsgrad beibehält.

Unsere Versuche ergaben, daß bei vorsichtigem Arbeiten die an der Spitze angereicherte Substanz wieder genau gleich hoch schmilzt wie das Ausgangsmaterial. Dies stimmt mit der Beobachtung *Kögls* (55) überein; er sagt, daß das im kontinuierlichen Verfahren gespreitete Material, das auf eine Walze aufgehaspelt wurde, daselbst wieder schmelzpunktrein war.

6. Die Reaktion mit Halogen.

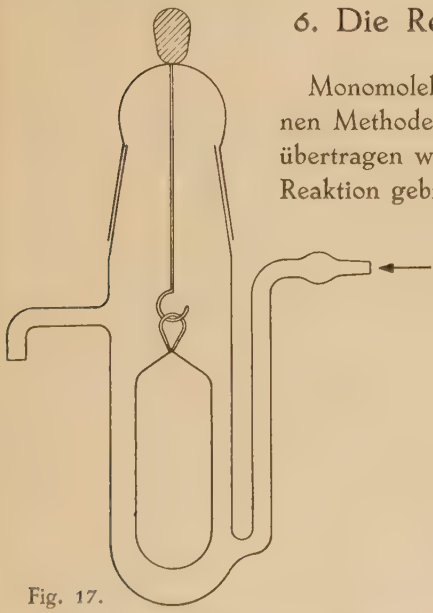


Fig. 17.

Monomolekulare Filme, die nach der beschriebenen Methode hergestellt und auf die Glaszylinder übertragen worden waren, sollen mit Halogen zur Reaktion gebracht werden (vgl. S. 9).

Die Glaszylinder wurden in ein Gefäß (Fig 17) gehängt, durch das ein langsamer Strom von trockenem Halogen strich. Das ganze Gerät ist aus Glas verfertigt. Das Halogen im Reaktionsgefäß wurde durch Licht (Lampe von 500 Watt in 10 cm Abstand) aktiviert. Nach der Reaktion wurde das Filmmaterial in der Apparatur gesammelt und auf der Spitze angereichert.

Die Reaktionen erfolgten sowohl mit Chlor, als auch mit Brom. Die Unterschiede der erhaltenen Produkte sind deutlich und charakteristisch. In der Tabelle III wird eine Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen gegeben. Zugleich fügen wir

noch zwei Photographien bei, um den Unterschied in den chlorierten und bromierten Produkten zu zeigen.

Chloriertes Filmmaterial.

Bromiertes Filmmaterial.

Tabelle III.

1. Chlorierung:

	Belichtungsdauer	Temperatur	Reaktionsprodukt
a)	120 sek.	18°	Das Material an der Spitze ist fettartig, harzig und hat keinen definierten Schmelzpunkt. Halogen ist mit der Beilsteinprobe in reichlichen Mengen nachweisbar.
b)	15 sek.	13°	Das Material an der Spitze sieht genau gleich aus wie im Versuch a). Halogen ebenfalls in reichlichen Mengen nachweisbar.

2. Bromierung:

	Belichtungsdauer	Temperatur	Reaktionsprodukt
c)	180 sek.	17°	Die Substanz ist rein weiß. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 58—61° (reines Dokosanol 71°). Das Brom läßt sich mit der Beilsteinprobe nachweisen.

d)	15 sek.	14°	Die Substanz weist keine Unterschiede auf, sondern stimmt im Aussehen und Schmelzpunkt mit Substanz aus Reaktion c) überein. Halogen nachweisbar.

7. Diskussion.

Die Tabelle zeigt, daß eine Reaktion mit Halogen bei allen Filmen stattgefunden hat. Es ist nicht wahrscheinlich, daß das Halogen bloß adsorbiert wurde, da die mit den Filmen belegten Zylinder nach dem Halogenieren im Vacuum über NaOH für eine Stunde aufbewahrt wurden und überdies die flüchtigen Halogene beim Sammeln des Materials an der Spitze mit dem Alkoholdampf wegdestillieren müßten. Es ist leider nicht möglich gewesen, die Umsetzungen quantitativ zu verfolgen; sonst hätte man noch mehr Folgerungen ziehen können.

Die Subsitutionsreaktion scheint sehr rasch vor sich zu gehen, was nicht verwunderlich ist bei der großen Oberflächenentwicklung. Das kann daraus geschlossen werden, daß der Unterschied in der Belichtungsdauer keinen erkennbaren Einfluß auf das Endprodukt hat. Chlor ist offensichtlich sehr aggressiv und reagiert, aus der Konsistenz des Endproduktes zu schließen, nicht bloß an der obersten CH_3-Gruppe.

Brom bietet die beste Möglichkeit, nur an der frei zugänglichen CH_3-Gruppe zu substituieren, da es weniger heftig reagiert und auch Atome größeren Durchmessers besitzt; diese können weniger leicht zwischen die orientierten Moleküle des Filmes eindringen.

Das Schmelzpunktintervall von 3° deutet an, daß das bromierte Produkt nicht einheitlich ist; auch wenn wir annehmen können, daß nur an der zugänglichen CH_3-Gruppe der Wasserstoff durch Brom ersetzt wird, so ist noch nicht abgeklärt, ob alle drei Wasserstoffatome, ob zwei oder nur ein Wasserstoffatom ersetzt werden.

Das vermutlich entstehende Produkt ω-Bromdokosanol ist nicht bekannt. Wir können deshalb aus dem beobachteten Schmelzpunkt keine endgültigen Schlüsse ziehen. Folgende Vergleiche können jedoch zu gewissen Hinweisen führen:

Der beobachtete Schmelzpunkt (58—61°) liegt tiefer als der des Ausgangspunktes (71°). Es kann sich um eine Depression des Doko-

sanolschmelzpunktes durch Bromierungsprodukte handeln oder um ziemlich reines ω-Bromdokosanol.

Wir haben zur Orientierung aus der Literatur die Schmelzpunkte der Stoffe Laurylalkohol-Tetrakosanol in der Fig. 18 eingetragen und soweit bekannt, auch die entsprechenden ω-Bromprodukte. Die extrapolierten Kurven der endständig bromierten Alkohole scheinen die Kurven der einfachen Alkohole zu schneiden*, so daß es wahrscheinlich ist, daß vom Stearylalkohol weg die entsprechenden, endständig bromierten

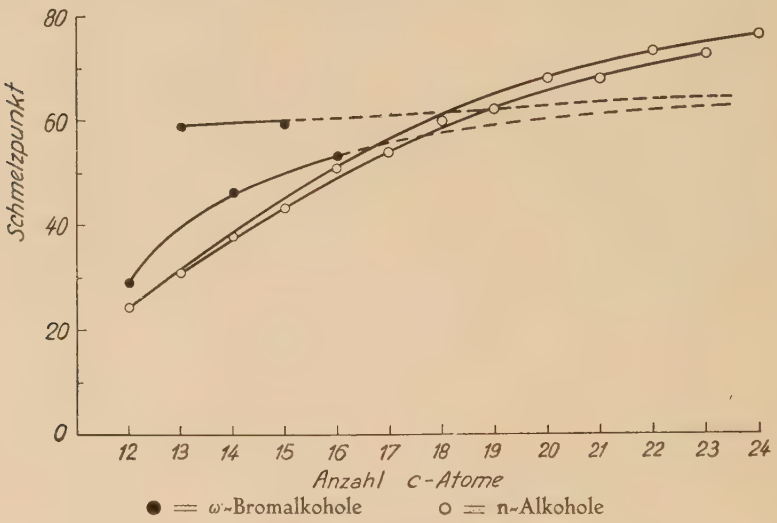


Fig. 18.

Alkohole tiefer schmelzen. Das Verfahren der Extrapolation ist durchaus erlaubt (60), besitzt hier nur die Unzulänglichkeit, daß wenige Punkte genügen müssen zur Festlegung der Kurvenzüge.

So können wir annehmen, daß unser Produkt vom Schmelzpunkt 58—61° nicht bloß eine eutektische Schmelze unbekannter Zusammensetzung, sondern eine endständig bromierte Verbindung ist, die noch einige Verunreinigungen enthält.

---

* Vergleichsweise seien noch die Schmelzpunkte der bekannten ω-Chloralkohole erwähnt:

12	— Chlordodecylalkohol	Fp. : 28°
14	— Chlortetradecylalkohol	Fp. : 37°
16	— Hexadecylalkohol	Fp. : 43°
18	— Octodecylalkohol	Fp. : 53—54,5°

Der ω-Chloralkohol mit 14 Kohlenstoffatomen schmilzt schon tiefer als der entsprechende n-Alkohol.

8. Die Konstitutionsaufklärung.

Im folgenden wird diskutiert, wie man die Konstitutionsaufklärung des bromierten Materials durchführen könnte.

Die Konstitutionsaufklärung des bromierten Materials bietet nur insofern Schwierigkeiten, als äußerst kleine Stoffmengen vorliegen. Die durchschnittliche Menge zur Analyse, die ein Mikrochemiker benötigt, ist 2—5 mg reines, einheitliches Material. Wenn wir mit unserer Einrichtung ebensoviel Material herstellen wollten, müßten wenigstens 200 Glaszylinder mit einer Monoschicht belegt und bromiert werden. Der Zeitaufwand dafür wäre recht beträchtlich (ca. 3 Monate) und die Arbeit vielen Zufällen ausgesetzt. Wir suchen deshalb Methoden physikalischer Art, die mit der Substanzmenge von $^1/_{10}$—$^1/_{50}$ mg eine Konstitutionsaufklärung zu machen gestattet.

Sehr verlockend erscheinen Methoden, die sich sogar auf Monoschichten anwenden ließen. Hierher gehören Untersuchungen mit Elektronen- und Röntgenstrahlen. Derartige Untersuchungen sind in größerer Zahl gemacht worden, aber mehr im Hinblick auf die Orientierung der Moleküle in der monomolekularen Schicht. Doch ließe sich bei entsprechender Anordnung sicherlich auch eine Ermittlung der Stellung der Bromatome am Kohlenstoffgerüst durchführen.

Außerdem dürfte auch die Aufnahme eines Ramanspektrums Aufschlüsse geben über den Ort des Bromatoms inerhalb des Moleküls. Doch ist diese Methode wiederum an ziemlich große Stoffmengen gebunden. Bei einer Analysenempfindlichkeit von 1 %, d. h. 1 g Substanz nachweisbar in 100 g Lösung und einem minimalen Volumen diese Lösung von 0,1 ccm zur Untersuchung benötigt man 1 mg bromiertes Filmmaterial.

Auch die klassischen Methoden des organischen Laboratoriums dürften bei geeigneter Anwendung zum Ziele führen. Wichtige Aufschlüsse sind schon von der thermischen Analyse zu erwarten, die bei richtiger Anwendung sehr genaue Einblicke in die Konstitution ergibt. Sie hat außerdem den Vorzug, daß man mit kleinsten Stoffmengen arbeiten kann.

In neuerer Zeit sind gerade einige Mikromethoden zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen veröffentlicht worden (vgl. *Kofler* (57)). An Stelle der Zeit-Temperaturkurven treten mikroskopische Beobachtungen des Schmelzvorganges bei steigender Temperatur.

Der Schmelzpunkt ist eine charakteristische Konstante für eine reine Verbindung und wird schon lange zur Identifizierung verwendet. Außerdem betrachtet man neuerdings als ebenso wertvolle Eigenschaft den Schmelzpunkt des Eutektikums, der für die Gemische das ist, was der gewöhnliche Schmelzpunkt für die reinen Substanzen. Die stoffliche Zusammensetzung muß natürlich bekannt sein; dann ist es umgekehrt möglich, aus dem Schmelzpunkt des binären Eutektikums bei Kenntnis der einen Komponenten auf die andere zu schließen.

Die zu schaffenden Apparate.

Als Ort für die schmelzende Substanz wählen wir die Spitze der Kapillare des auf Seite 57 beschriebenen Apparates. Zur Beobachtung benötigen wir eine optische Einrichtung, die etwa 50 mal vergrößert. Wir können als Wärmegefäß einen Metallblock nehmen, wie ihn untenstehende Figur 19 veranschaulicht, und der durch einen Mikrobrener

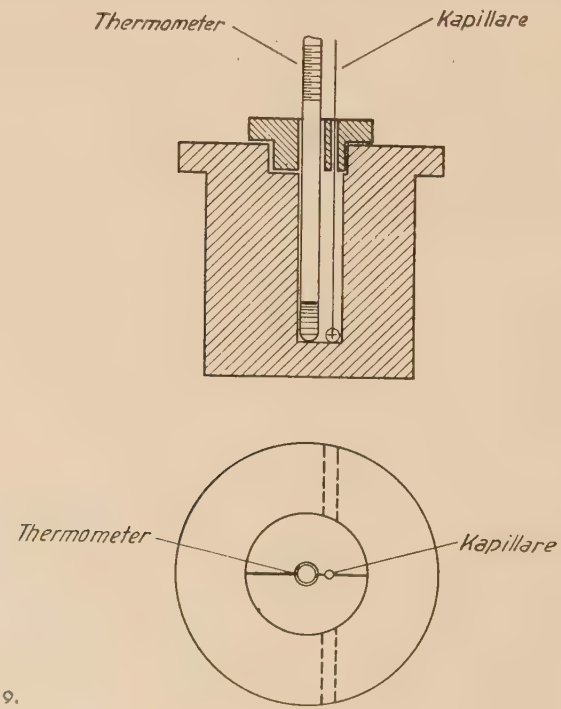


Fig. 19.

geheizt wird. Wir haben Schmelzpunktbestimmungen auf der Spitze in einem Luftbad vorgenommen und dabei festgestellt, daß die Bestimmungen bei genügender Vorsicht gute Ergebnisse liefern. Mit dem Metallblock dürften die Messungen noch leichter auszuführen sein. Wir würden deshalb diese Art der Einrichtung prüfen, indem wir mit ihr ein bekanntes Schmelzdiagramm aufnehmen und vergleichen.

Die Mischungen an der Spitze werden wir etwa folgendermaßen herstellen: Man verdunstet auf der Spitze 0,50 ccm einer Lösung, die 20 γ der reinen Komponente A enthält. Nach der Bestimmung des Schmelzpunktes verdampfen wir ein Volumen einer Lösung, so daß eine Menge von 4 γ der Komponente B zu Komponente A hinzukommt. Das Gemisch enthält 16⅔ % an Komponente B. — Bestimmung des Schmelzpunktes. Auf die gleiche Art geben wir nochmals 6 γ der Komponente B hinzu, wodurch die Zusammensetzung A : B = 2 : 1 wird. Schließlich mischen wir nochmals 6 γ hinzu, was einem Gehalt an B von 44⅑ % entspricht. Darauf machen wir die Spitze sauber und bringen zuerst 20 γ reine Substanz B auf die Spitze. Im übrigen verfahren wir wie oben, indem wir nun die Komponente A zu der Komponente B mischen. Bei diesem Verfahren können naturgemäß nur schwerflüchtige Stoffe zur Untersuchung gelangen. Leichtflüchtige Stoffe geben an der Spitze keine bekannten und reproduzierbaren Mischungen, weil ein Teil mit dem Lösungsmittel sich verflüchtigt. Es würde sich hier gerade erweisen, ob der gelöste Stoff quantitativ durch die Kapillare auf die Spitze gebracht werden kann. Aus der Schmelzpunktdepression kann geschlossen werden, welche Zusammensetzung das Gemisch auf der Spitze d hat. Entspräche der Schmelzpunkt einer Zusammensetzung, wie sie durch Verdampfung der gewählten Lösungsvolumina angestrebt wurde, so wäre man sicher, daß alle Lösungen quantitativ auf der Spitze verdampfen würden, ohne daß größere Mengen des gelösten Stoffes entweder verdampften oder im Apparat zurückblieben.

Synthese des ω-Bromdokosanols.

Wenn sich die oben beschriebene Methode als befriedigend und zureichend erweisen würde, so könnten wir zur thermischen Analyse des Produktes schreiten, das wir durch die Bromierung des monomolekularen Filmes erhalten. Wir benötigten dazu wenigstens noch ein Re-

aktionsprodukt, wie es bei der Bromierung entstehen könnte, nämlich ω-Bromdokosanol. Diese Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben, weshalb wir uns an ihre Herstellung machen müßten. Die Darstellung könnte in einigen Stufen erfolgen.

Als Ausgangspunkt wählen wir die käufliche Undecylensäure

$$CH_2 : CH . (CH_2)_8COOH$$

An die Doppelbindung wird HBr angelagert. Nach *Walker* und *Lumsden* (58) kommt das Brom in 11-Stellung

$$BrCH_2(CH_2)_9COOH$$

Mit der Wurtz'schen Reaktion gelangten wir zu einer Dikarbonsäure

$$HOOC(CH_2)_{20}COOH.$$

Durch Veresterung mit Methylalkohol und nachfolgender Reduktion mit Na in Alkohol erhalten wir das entsprechende Glykol. Wir setzen um mit HBr zum Dibromid und verseifen partiell nach *Chuit* (56) und erhalten in schlechter Ausbeute das gewünschte ω-Bromdokosanol $BrCH_2(CH_2)_{20}CH_2OH$. Daraufhin können wir das Schmelzdiagramm des binären Gemisches aus Dokosanol und ω-Bromdokosanol untersuchen. Es wird vermutet, daß ein Diagramm mit einem Eutektikum vorliegt. Kennen wir das Schmelzdiagramm dieses Gemisches, können wir uns dem Produkt zuwenden, das bei der Bromierung des monomolekularen Filmes entsteht.

Wir werden genau den Schmelzvorgang des auf die Spitze gebrachten Filmmaterials beobachten. Erstens die eutektische Temperatur, die in dem Moment erreicht ist, wo irgendwo in dem Substanzklümpchen flüssige Phase auftritt. Zweitens die Schmelztemperatur (= primäres Kristallisieren), die durch Anwendung der sog. Gleichgewichtsmethode von *Kofler* (59) ermittelt wird.

Nun kann es sein, daß ein ternäres Gemisch vorläge. Dann wäre die eutektische Temperatur anderswo zu finden als bei dem untersuchten System Dokosanol/ω-Bromdokosanol. Aus der Menge der eutektischen Schmelze ließe sich auch einigermaßen der Anteil der dritten Komponente abschätzen.

Aus der eutektischen Temperatur wäre also sofort ersichtlich, ob ein binäres oder ternäres System vorläge. Geben wir einen kleinen Anteil einer der Komponenten hinzu, so sinkt die Temperatur des Schmelzpunktes, falls wir uns auf der Seite des Eutektikums befinden, auf der die zugegebene Komponente nicht als reiner Stoff eingezeichnet ist. Andernfalls steigt der Schmelzpunkt an.

Es wird sogar möglich sein, wenn die Bedingung, daß die gesamte Substanz auf die Spitze gebracht werden kann, erfüllt ist, die absolute Menge der an der Spitze haftenden Einzelbestandteile zu geben, falls ein binäres System vorliegt, dessen Schmelzdiagramm bekannt ist. Denn aus den Schmelzpunkten ist immer auch die Zusammensetzung zu bestimmen und aus Zusammensetzung und der Menge einer zugefügten Komponente läßt sich der absolute Betrag durch Rechnung ermitteln.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Beschreibung der monomolekularen Schichten, ihre Herstellung und physikalischen Eigenschaften.

2. Beschreibung einer Apparatur zur Uebertragung von Dokosanol in monomolekularer Schicht auf eine Glasunterlage.

3. Beschreibung einer Apparatur, die es gestattet, Substanzen, in monomolekularer Schicht gespreitet, zu sammeln und auf eine Kapillarspitze zu übertragen.

4. Einige Reaktionen wurden an Monoschichten ausgeführt. Sie zeigen, daß Substitution des Wasserstoffs gegen Halogen stattfindet.

5. Der endgültige Beweis dafür, daß die Substitution an der einzig bevorzugten CH_3-Gruppe erfolgt, steht noch aus. Wie dieser Beweis noch erbracht werden kann, wird diskutiert.

NACHWEISE DER LITERATURSTELLEN.

1. Rideal, Nature (London) **144**. 693 (39).
2. Sobotka, J. chem. physics **6**. 172 (38).
3. Clowes, ibid.
4. Harkins, J. chem. Soc. **39**. 354, 541 (1917).
5. Pockels, Nature (London) **43**. 437 (1891).
6. Rayleigh, Ph.l. mag. **8**. 331 (189).
7. Hardy, Proc. Roy. Soc. London **B 84**. 220 (1911).
8. Langmuir, J. Am. chem. soc. **39**. 1848 (17).
9. Rayleigh, Scientific papers Vol. III (1887—92) pp. 351, 397, 513, 562, 572.
10. Langmuir Coldspring Harbour symposia on quantitative biology Vol. VI (1938) pag. 173, 182.
11. Harkins, J. chem. physics **9**. 552 (41).
12. Harkins, J. Am. chem. soc. **59**. 2189 (37).
13. Wilhelmy, Ann. Physik **119**. 77 1863).
14. Germer, Storks, J. chem. physics **6**. 280 (38).
15. Langmuir, Schaefer, J. Am. chem. soc. **59**, 1406 (37).
16. Adam, Proc. Roy. Soc. London **A 101**, 452 (1922).
    Harkins, J. chem. physics **4**. 716 (36).
17. Havinga, Wael, Rec. trav. chim. Pays-Bas **56**. 375 (37).
18. Germer, Storks, Phys. Rev. **55**. 648 (39).
19. Sebba, Briscoe, J. chem. soc. (London) (1940) pag. 106.
    Skljarenko, Baranajew, J. phys. Chem. (russ.) **12**. 271 (38).
20. Adam, Proc. Roy. Soc. London **A 103**, **103**, 676 (1923).
    id. ibid. 687.
21. Blodgett, J. Am. chem. soc. **57**. 1007 (35).
22. Holley, Bernstein, Phys. Rev. **52**. 525 (37) und
    Bernstein, J. Am. chem. soc. **60**, 1511 (38).
23. Porter, Wymann, J. Am. chem. soc. **60**. 1083 (38).
24. Blodgett, Phys. Rev. **55**. 391 (39).
25. Dervichian, J .chem. Physics **7**. 391 (39).
26. Harkins, Nutting, J. Am. chem. soc. **61**. 1702 (39).
27. Righi, J. de physique (2) **7**. 153 (1888).
28. Guyot, Ann. de physique (10) **2**. 506 (1924).
29. Goranson, Zisman, J. chem. physics **1**. 656 (33).
30. Schulman, Trans. Faraday soc. **36**. 651, 661, 999 (1940).
31. Rideal, Proc. Roy. Soc. (London) **A 163**, 70 (37).
32. Adam, The physics and chemistry of surfaces, 2nd. ed. p. 38—39.
33. Frumkin, J. chem. physics **6**. 906 (38).
34. Harkins, J. Am. chem. soc. **57**. 224 (35).
35. Lange, Widemann, Zschr. Elektrochem. **46**. 528 (40).
36. Langmuir, J. Am. chem. soc. **60**. 1190 (38).

37. Goranson, Zisman, J. chem. physics. **7**. 492 (39).
38. Nutting, Harkins, J. Am. chem. soc. **62**. 3155 (40).
39. Dervichian, C. r. séances heb. Acad. sciences **204**. 1318 (37).
40. Harkins, Kirkwood, Physic. Rev. **53**. 322 (38).
41. Bresler, Talmud, Physik. Zschr. URSS **4**. 864 (33).
42. Langmuir, Schaefer, J. Am. chem. soc. **59**. 2400 (37).
43. Harkins, Phys. Rev. **55**. 237 (39).
44. Harkins, Florence, J. chem. physics **6**. 856 (39).
45. Alexander, Rideal, Proc. Roy. Soc. London **A 163**, 70 (37).
46. Gee, Rideal, J. chem. physics **5**, 794 (37).
id. Proc. Roy. Soc. (London) **A 153**, 116 (35).
47. Kögl, Havinga, Rec. trav. chim. Pays-Bas **59**. 601 (40).
48. de Wael, Havinga, Rec. trav. chim. Pays-Bas **59**. 770 (40).
49. J. de Wael, Diss. Utrecht 1938.
50. Müller, Proc. Roy. Soc. London **A 127**, 417 (30).
51. Langmuir, J. Am. chem. soc. **58**. 284 (36).
id., J. Am. chem. soc. **59**. 1406 (37).
52. Blodgett, J. Am. chem. soc. **56**. 495 (34).
53. Kögl, Havinga, Rec. trav. chim. Pays-Bas **59**. 323 (40).
de Wael, Havinga, Rec. trav. chim. Pays-Bas **59**. 771.
54. Adam, Proc. Roy. Soc. London **A 99**, 336 (21).
55. Kögl, Havinga, Rec. trav. chim. Pays-Bas **59**. 249 (40).
56. Chuit, Helv. chim. acta **12**. 853 (29).
57. Kofler, Zschr. f. angew. Chemie **51**. 703 (38).
id., Zschr. physik. Chem. **A 187**. 201, 363 (40).
id. id. **188**. 201 (41).
58. Walker, Lumsden, J. chem. soc. (London) (1901) pag. 1192.
59. Kofler, **B 73**. 1388 (1940).
60. Schmidt, **B 75**, 1399—1424 (1942).

CURRICULUM VITAE.

Ich, Ernst Schütz, wurde am 8. September 1916 zu Wasen, in meiner Heimatgemeinde Sumiswald, geboren. Im Jahre 1920 nahmen meine Eltern Wohnsitz in Bümpliz. Hier besuchte ich von 1923—27 die Primarschule. Vom Frühling 1927 bis Herbst 1935 durchlief ich die städtischen Mittelschulen in Bern, das Progymnasium und die Literarabteilung des Gymnasiums. Im Herbst 1935 bestand ich die Reifeprüfung. Anschließend ließ ich mich an der philosophischen Fakultät II der Universität Bern immatrikulieren und begann das Studium der Chemie. Neben dem Hauptfache besuchte ich Vorlesungen und Uebungen in Physik, Mathematik, Mineralogie und mathematischer Physik.

Nach Pfingsten 1939 begann ich meine Doktorarbeit im organisch-chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Signer. Sie wurde im Frühling 1942 abgeschlossen.